



SÍNTESIS DE LAS ALEACIONES $Ti_{45}Zr_{55}$ Y $Ti_{45}Zr_{55}Nb_{10}$ VÍA ALEACIÓN MECÁNICA



CEREZAL DIEZ JOSE ENRIQUE

Tutor/a: ELISA M^a RUIZ NAVAS

Director/a: ROCÍO MUÑOZ MORENO

INGENIERÍA INDUSTRIAL

UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

29/07/2011

Proyecto fin de carrera dedicado a

D. Javier Hornedo Muguero,

D. Javier Calleja Kempin

y a todo su equipo médico.

Por su profesionalidad y esfuerzo.

Siempre en mi memoria. Gracias.

AGRADECIMIENTOS

En muchas ocasiones se dice que llegar a ser ingeniero industrial no es un camino fácil. A lo largo de todos los meses invertidos en la realización del proyecto fin de carrera siempre he sabido que la página de agradecimientos sería el paso realmente duro para finalizar. ¿Cómo redactarla de la mejor forma posible para dejar constancia de la valía de tanta gente?

En primer lugar quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todos los que han colaborado en mayor o menor medida en la realización en sí del proyecto fin de carrera. Sin Rocío sencillamente habría sido imposible. Tuyo son los conocimientos, el talento y un futuro realmente extraordinario. Cuando estés arriba del todo, acuérdate de los que tuvimos la fortuna de aprender de ti. Gracias de corazón y suerte. Agradezco también a Elisa, mi tutora, la oportunidad de realizar este proyecto, así como su simpatía y el trato exquisito que siempre me da.

Hay mucha más gente que ha ayudado mucho para sacar esto adelante, como todos los que han compartido sitio por el área de materiales: Amaya, Elena, Nerea, Rober, Carol, Mohammad, Cristina, Javier, Leandro y seguro que me dejo alguno. Gracias de verdad, por todo el tiempo que habéis invertido en ayudarme siempre con una sonrisa, por los buenos ratos de descanso, los cafés, etc.

Gracias a la gente que me ayudó del grupo Knorr-Bremse. Aprendí muchísimo.

A todos los amigos de verdad que me han acompañado en la universidad todos estos años. No enumeraré a todos, pero gracias a Locatelli, Pablo, Camacho, Bravo...ha sido y sigue siendo un placer disfrutar a vuestro lado.

Rachel: tú tienes un apartado aparte, especial y lleno de profunda admiración. Sueño con que todas las mujeres que conozca en mi vida valgan la mitad que tú. Gracias.

Siguiendo con grupos de amigos... gracias a los Urbano, Pelos... Hemos echado buenos ratos (especial mención al tronco, su Canadian y el fútbol).

Vilches: aquí la emoción ya es indescriptible. Nunca olvidaré ese pueblo y todo lo que me ha dado. He vivido como he querido los mejores años de la juventud, disfrutando tanto que es difícil de explicar, y en eso vosotros tenéis mucho que ver: Víctor (hermano, para ti y tu familia...no hay palabras, sabéis lo que significáis), mi tocayo, Mari Carmen, el sosco y hermano, gemelos, Candiles (¡vaya años ruinas! Sublime) y muchísima más gente que han compartido los mejores veranos. Siempre en el corazón.

Una vez terminada esta fase de agradecimientos llega casi la más complicada: la familia. Habéis estado ahí siempre, sobre todo cuando más falta hacía. Tengo los

mejores tíos/as, primas/os, cuñado (gracias Álvaro por todo), etc. Y en cuanto a mis padres no hay palabras suficientes de agradecimiento. Cómo agradecer que tu padre se juegue cada día la vida literalmente por ti durante tantos años y que tu madre tenga todo al día sin desfallecer. Sencillamente han sido el ejemplo más extraordinario de superación, sacrificio y defensa de valores que viviré nunca. Hoy me abren muchas puertas gracias a vuestra educación en casa. Desde ese pequeño pueblo de cientos de habitantes hasta aquí: sin dinero, sin estudios, sin oportunidades...ahora tenéis una hija entre la élite de la ingeniería aeronáutica del país. Neli y yo nunca podríamos esperar mejor herencia.

Y por último...mi hermana. Estas palabras van en oro aunque no cambiaré el color en el documento. Hay muy pocas personas que estén rodeadas de un halo de genialidad, grandeza y clase innatas y, lo realmente difícil, mostrarlo al mundo con la sencillez natural del que cree no hacer nada importante. Nunca podré devolverte lo que haces por mí, pero quedará claro que todo lo que soy es por ti, por enseñarme a no rendirme, por estar pendiente de todo cada minuto, por ofrecer lo que tienes y no lo que a uno le sobra, por regalar a todos momentos magníficos con el enano y con el que viene...gracias, gracias y eternamente gracias.

RESUMEN

Los compuestos intermetálicos se erigen como una nueva clase de materiales cada vez más importante. Entre las distintas familias, los aluminuros de titanio resultan atractivos para la industria aeronáutica debido a su bajo peso y gran resistencia a altas temperaturas.

La aleación mecánica es una técnica de procesamiento de polvos en estado sólido que involucra repetidas fases de soldadura y fractura de partículas de polvo mediante choques de alta energía en un molino de bolas. Es precisamente la característica de realizarse en estado sólido lo que le confiere la ventaja competitiva, al eliminar problemas asociados a puntos de fusión y solubilidades relativas.

En el presente proyecto se ha estudiado la síntesis de las aleaciones $\text{Ti}_{45}\text{Al}_{12}\text{Nb}_2\text{Mn}$ (Ti_{4522}) y $\text{Ti}_{45}\text{Al}_{12}\text{Nb}_2\text{Mn} + 0.8 \text{ \% vol. TiB}_2$ ($\text{Ti}_{4522}\text{XD}$) vía aleación mecánica seguida de tratamiento térmico aplicado mediante calorimetría diferencial de barrido. Para ello se analizó y caracterizó el polvo mediante ensayos de densidad aparente, difracción de rayos X, estudios de la morfología y tamaño de partícula; así como análisis de transiciones de fases del material.

El objetivo principal de este estudio es el análisis del procesamiento mediante aleación mecánica de las aleaciones Ti_{4522} y $\text{Ti}_{4522}\text{XD}$. Para ello se optimizarán las condiciones de molienda del procesamiento del intermetálico $\gamma\text{-TiAl}$ y se procederá a la caracterización del polvo procesado.

ABSTRACT

Intermetallic compounds have become a very important new materials class as time goes by. Titanium aluminides result attractive among the different families considering their low weight and high-temperature resistance.

Mechanical alloying is a solid-state powder processing technique involving repeated welding and fracturing of powder particles in a high-energy ball mill. Solid-state development is what confers it a competitive advantage due to the avoiding of problems associated to melting temperatures and relative solubility.

Ti₄Al₂Nb₂Mn (Ti₄522) and Ti₄Al₂Nb₂Mn + 0.8 % vol. TiB₂ (Ti₄522XD) synthesis by mechanical alloying followed by thermal treatment (applied through Differential Scanning Calorimetry) have been studied. The powder was analyzed and characterized by bulk density essays, X-ray diffraction, morphology and size particle analysis; as well as phases' transition analysis.

The main objective of this project is studying mechanical alloying process for Ti₄522 and Ti₄522XD alloys. Milling conditions will be optimized and an exhaustive characterization of the resulting powder will be done in order to achieve it.



SÍNTESIS DE LAS ALEACIONES Ti4522 Y Ti4522XD VÍA ALEACIÓN MECÁNICA



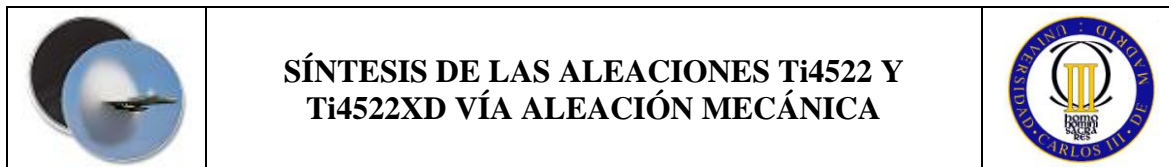
ÍNDICE GENERAL

1.	INTRODUCCIÓN.....	1
2.	MÉTODO EXPERIMENTAL	13
2.1.	PROCESADO DEL POLVO POR ALEACIÓN MECÁNICA	13
2.2.	CARACTERIZACIÓN DEL POLVO	17
2.2.1.	DENSIDAD APARENTE	17
2.2.2.	ANÁLISIS DE LA MORFOLOGÍA Y DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA.....	19
2.2.2.1.	ANÁLISIS DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA POR DIFRACCIÓN LÁSER.....	19
2.2.2.2.	DIFRACCIÓN DE RAYOS X	22
2.2.2.3.	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	26
2.2.3.	ANÁLISIS DE TRANSICIONES DE FASES MEDIANTE DSC	29
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34
3.1.	CARACTERIZACIÓN DEL POLVO	34
3.1.1.	DENSIDAD APARENTE.....	34
3.1.2.	ANÁLISIS DE LA MORFOLOGÍA Y DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA	36
3.1.2.1.	ANÁLISIS DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA POR DIFRACCIÓN LÁSER	36
3.1.2.2.	DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	40
3.1.2.3.	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	42
3.1.3.	ANÁLISIS DE TRANSICIONES DE FASES MEDIANTE DSC.....	48
4.	CONCLUSIONES	53
5.	LÍNEAS FUTURAS.....	55
	REFERENCIAS.....	56
	BIBLIOGRAFÍA.....	58

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Estructuras cristalinas de compuestos intermetálicos (ordenadas) y aleaciones estándar (desordenadas)	1
Figura 1.2. Aplicaciones de γ -TiAl:	2
Figura 1.3. Diagrama de fases Titanio-Aluminio	3
Figura 1.4. Estructura cristalina tetragonal centrada en las caras de la fase γ -TiAl	4
Figura 1.5. Estructura cristalina hexagonal compacta de la fase α_2 – Ti ₃ Al	4
Figura 1.6. Soldadura y fractura de polvo por acción de las bolas colisionando	8
Figura 1.7. Contaminación por la adsorción del PCA durante la aleación mecánica	9
Figura 1.8. a) Molino de bolas planetario ; b) Esquema del movimiento del polvo y las bolas en el proceso de aleación mecánica	10
Figura 1.9. Secuencia de las etapas principales del proceso de molienda dúctil-dúctil	11
Figura 2.1. Molino planetario	14
Figura 2.2. Montaje de la vasija en el plato giratorio del molino de bolas	15
Figura 2.3. Válvulas neumáticas en vasija	15
Figura 2.4. Junta tórica	15
Figura 2.5. Muestras de polvo recogidas a lo largo de la aleación mecánica	16
Figura 2.6. a) Esquema del aparato de Hall ; b) Aparato de Hall utilizado para las medidas de densidad aparente.....	17
Figura 2.7. Analizador de tamaño de partícula <i>Mastersizer 2000</i>	20
Figura 2.8. Esquema de un difractómetro de método de polvos	22
Figura 2.9. DRX: Interferencia de rayos.....	23
Figura 2.10. Ejemplo de difractograma de una aleación Ti ₄₅₂₂	23
Figura 2.11. Difractómetro de rayos X.....	24
Figura 2.12. Diagrama esquemático de un SEM	26
Figura 2.13. SEM (Equipo completo).....	27
Figura 2.14. Cámara abierta de un SEM	27
Figura 2.15. Calorímetro de barrido diferencial (<i>Perkin Elmer</i>).....	30
Figura 2.16. Ciclo 1 DSC	31
Figura 2.17. Ciclo 2 DSC.....	32
Figura 3.1. Curvas de análisis de tamaño de partícula para diferentes tiempos de molienda (Aleación Ti ₄₅₂₂)	37
Figura 3.2. Curvas de análisis de tamaño de partícula para diferentes tiempos de molienda (Aleación Ti ₄₅₂₂ XD).....	37
Figura 3.3. Diámetro medio de partícula vs Tiempo de molienda (Ti ₄₅₂₂ y Ti ₄₅₂₂ XD).....	38
Figura 3.4. Difractogramas de Ti ₄₅₂₂ para distintos tiempos de molienda (40-80-120-160 min).....	40

Figura 3.5. Difractogramas Ti4522XD para distintos tiempos de molienda (40-80-120-160 min).....	41
Figura 3.6. Morfología del polvo Ti4522 tras distintos tiempos de molienda – Electrones secundarios. a) 40 min b) 80 min c) 120 min d) 160 min	42
Figura 3.7. Morfología del polvo Ti4522 tras distintos tiempos de molienda – Electrones retrodispersados. a) 40 min b) 80 min c) 120 min d) 160 min	43
Figura 3.8. Morfología del polvo Ti4522 – Electrones retrodispersados. a) 10 min b) 20 min	44
Figura 3.9. Detalle del polvo de aleación Ti4522 (30 min.).....	44
Figura 3.10. Detalle del polvo de aleación Ti4522 (60 min.).....	45
Figura 3.11. Detalle del polvo de aleación Ti4522 (110 min.).....	45
Figura 3.12. Morfología del polvo Ti4522XD tras distintos tiempos de molienda – Electrones secundarios. a) 40 min b) 80 min c) 120 min d) 160 min	46
Figura 3.13. Morfología del polvo Ti4522XD tras distintos tiempos de molienda – Electrones retrodispersados. a) 40 min b) 80 min c) 120 min d) 160 min.....	47
Figura 3.14. Imagen SEM – Electrones retrodispersados.....	47
Figura 3.15. Ensayo DSC Ti4522 (Ciclo 1) para diferentes tiempos de molienda (40- 80 -120 - 160 min).....	49
Figura 3.16. Ensayo DSC Ti4522XD (Ciclo 1) para diferentes tiempos de molienda (40- 80 – 120 - 160 min).....	50
Figura 3.17. Ensayo DSC Ti4522 y Ti4522XD (Ciclo 1). 160 min de molienda	51
Figura 3.18. Ensayo DSC Ti4522(Ciclo 2) para diferentes tiempos de molienda (40– 80 -120 - 160 min).....	52
Figura 3.19. Ensayo DSC Ti4522XD (Ciclo 2) para diferentes tiempos de molienda (40– 80 – 120 - 160 min).....	52



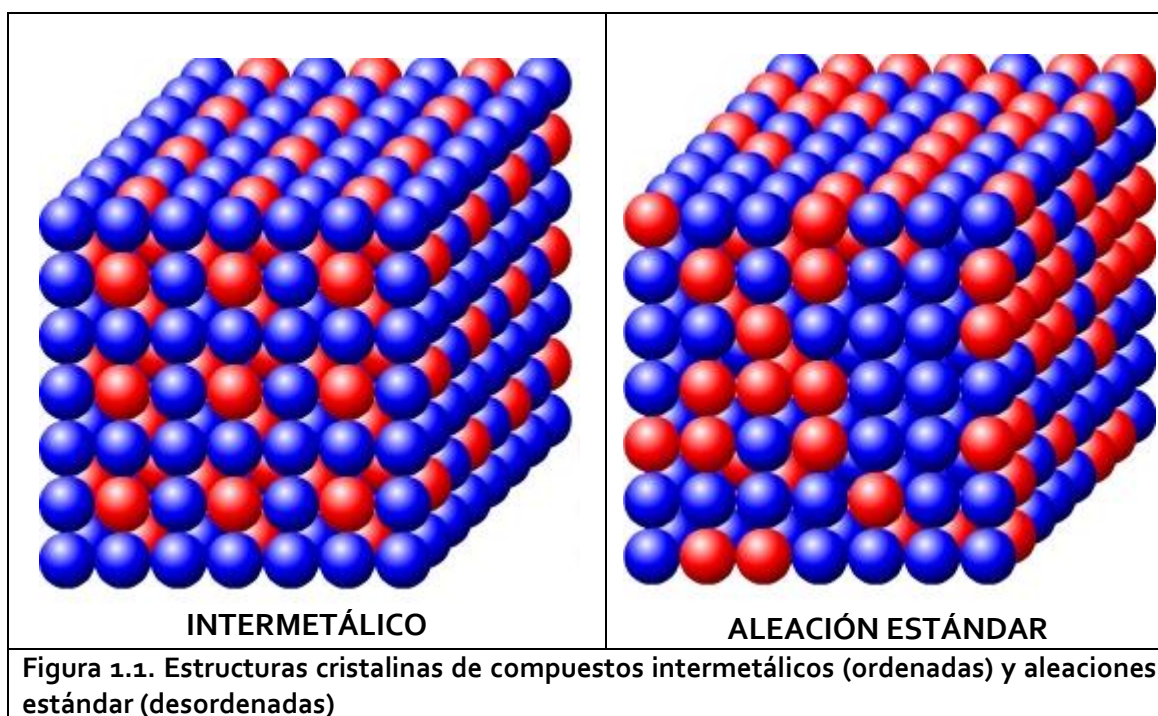
ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Materia prima para elaboración de la mezcla de polvo.....	13
Tabla 2.2. Condiciones de molienda	16
Tabla 3.1. Resultados del ensayo de medida de densidad aparente Ti ₄₅₂₂ XD	34



1. INTRODUCCIÓN

Los compuestos intermetálicos son materiales de gran importancia para aplicaciones estructurales. Se forman cuando dos o más metales se mezclan en las proporciones estequiométricas y reaccionan para formar una superred ordenada. La diferencia con las aleaciones convencionales se debe fundamentalmente al tipo de enlace químico que liga los átomos: en las aleaciones metálicas, los átomos se unen mediante enlaces metálicos; mientras que en los compuestos intermetálicos el enlace presenta un carácter parcialmente metálico y parcialmente covalente (o iónico). Su estructura cristalina, así como las propiedades químicas, mecánicas y eléctricas del material dependerán de este tipo de enlace. Estas propiedades hacen que los compuestos intermetálicos se sitúen en una posición intermedia entre los materiales metálicos y los materiales cerámicos. La estructura ordenada del compuesto intermetálico frente al desorden de la aleación estándar se puede observar en la **Figura 1.1**.



La investigación intensa en este tipo de compuestos comenzó a mediados de los años 70, con el objetivo de que fueran firmes candidatos para aplicaciones estructurales a alta temperatura (especialmente en turbinas de aviación para incrementar la temperatura de operación y reducir el peso). Desde entonces, la

industria aeronáutica ha demandado cada vez más este tipo de materiales para sustituir progresivamente otros como por ejemplo las superaleaciones de base níquel en estas aplicaciones. [1]

Entre los intermetálicos se pueden encontrar una gran variedad de familias como los aluminuros: de níquel, titanio, hierro y otros muchos. Uno de los más importantes es el γ -TiAl, debido sobre todo a su bajo peso y resistencia a altas temperaturas que, como se ha comentado anteriormente, le hace especialmente atractivo para aplicaciones aeronáuticas como los álabes de turbinas o las válvulas de los motores de combustión (Figura 1.2.)



Antes de conocer las características principales de las aleaciones intermetálicas γ -TiAl, es preciso definir los dos constituyentes principales:

- **Titanio:** es el noveno elemento más abundante en la naturaleza (el cuarto entre la gama de metales industriales) y se trata de un metal de transición de color gris plata. Es ligero, resistente a la corrosión y con una gran resistencia mecánica; propiedades por las cuales se ha convertido en un elemento ampliamente empleado en aplicaciones tales como la industria militar, petroquímica, agroindustrial, automovilística y médica, entre otras.

El titanio fue declarado material estratégico por los Estados Unidos durante muchos años, conscientes de que sus aleaciones con otros elementos constituían la base de la industria aeroespacial y aeronáutica de la época. [2]



SÍNTESIS DE LAS ALEACIONES Ti4522 Y Ti4522XD VÍA ALEACIÓN MECÁNICA



- **Aluminio:** se trata de un metal no ferromagnético y es el tercer elemento más común encontrado en la corteza terrestre. Como metal se extrae únicamente del mineral conocido con el nombre de bauxita. El hecho de que sea un metal muy útil en ingeniería se debe fundamentalmente a su baja densidad (2.7 Kg/m^3) y su alta resistencia a la corrosión. Es buen conductor eléctrico y térmico y presenta bajos costes. [3]

Para el estudio de las aleaciones γ – TiAl es preciso analizar el diagrama de fases Titanio-Aluminio (Figura 1.3).

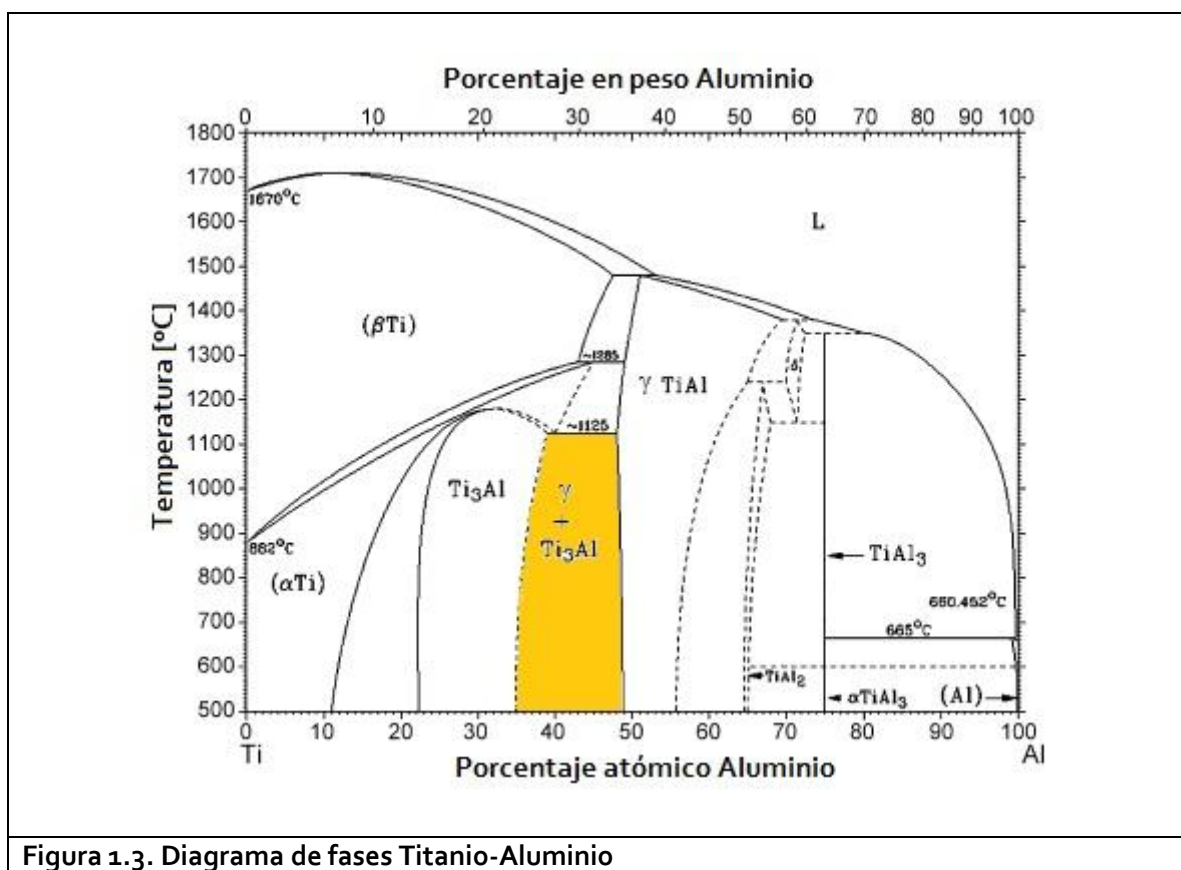
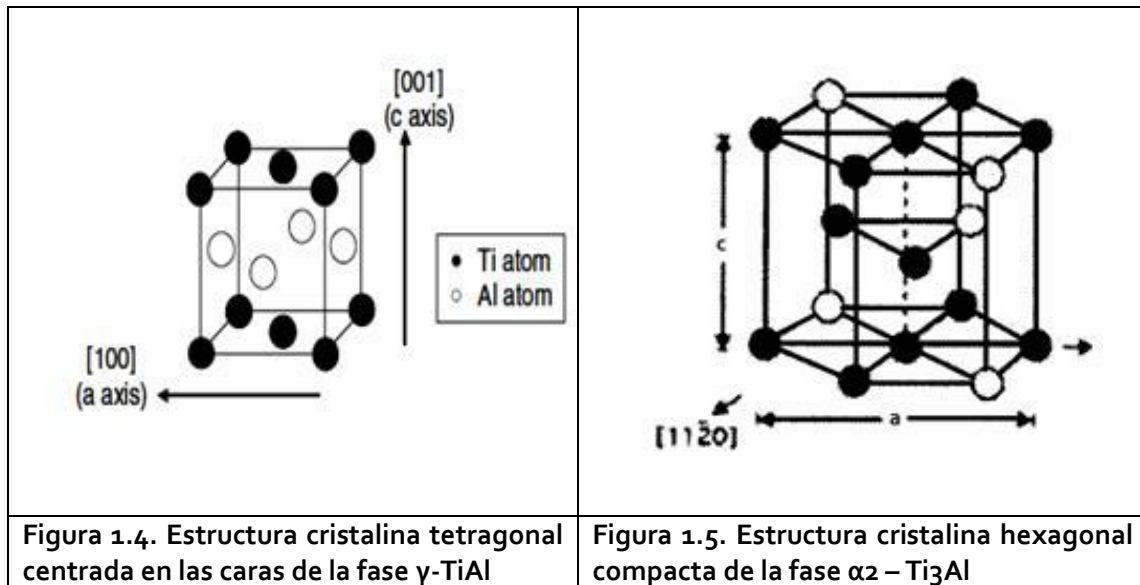


Figura 1.3. Diagrama de fases Titanio-Aluminio

Las aleaciones estudiadas en este proyecto tienen la composición Ti-45Al-2Nb-2Mn (at. %) (conocida como Ti4522) y Ti-45Al-2Nb-2Mn (at. %) + 0.8% vol. TiB₂ (conocida como Ti4522XD). Se trata de aleaciones intermetálicas TiAl formadas por dos fases: γ – TiAl, en mayor proporción; y α_2 – Ti₃Al. La fase γ – TiAl presenta la estructura cristalina de la Figura 1.4 (estructura tetragonal centrada en las caras) y α_2 – Ti₃Al tiene la estructura hexagonal compacta de la Figura 1.5. Por tanto, la zona de

estudio en el diagrama de fases se corresponde con el área sombreada en la **Figura 1.3**.



La razón de la investigación en aleaciones γ - TiAl con el objetivo de lograr avances tecnológicos en cuanto a diseño de componentes se basa en:

- **Altas temperaturas de operación:** en los elementos próximos a la cámara de combustión.
- **Bajo peso del material:** lo que redundaría en una disminución del consumo de combustible, entre otras muchas ventajas.
- **Altas velocidades de operación:** se mejora la eficiencia y el servicio del sistema final.

Las propiedades más importantes de estas aleaciones son:[4]

- Elevado punto de fusión ($\approx 1460^\circ\text{C}$)
- Baja densidad ($\approx 4 \text{ g/cm}^3$)
- Elevado módulo elástico (160 – 180 GPa)
- Bajo coeficiente de difusión
- Buena estabilidad estructural
- Elevada resistencia a la corrosión y oxidación
- Elevada resistencia a la fluencia

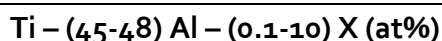


SÍNTESIS DE LAS ALEACIONES Ti4522 Y Ti4522XD VÍA ALEACIÓN MECÁNICA



Las aleaciones ingenieriles basadas en γ -TiAl normalmente tienen concentraciones de Aluminio entre un 45 y un 48 % (at. %) y solidifican, por tanto, de forma peritética (como se puede observar en el diagrama de fases de la **Figura 1.3**)

A lo largo de los últimos años se han empleado una gran variedad de aleaciones de este tipo, basadas todas ellas en la fórmula:



X es la nomenclatura empleada para designar cualquiera de los elementos: **Cr, Nb, V, Ta, Mo, Zr, W, Si, C y B**.

Se debe tener en cuenta que las diferentes adiciones de algunos de estos elementos afectan a las propiedades de la aleación:

- **Nb:** su adición mejora la resistencia a la oxidación. La cantidad añadida dependerá de los requerimientos estructurales de la aplicación. Así, las primeras aleaciones de γ -TiAl se empleaban para aplicaciones a baja temperatura (como álabes de turbinas de baja presión, válvulas de automóviles, etc.) donde la exigencia en cuanto a resistencia a la oxidación no era elevada y por ello el porcentaje de Nb no supera el 2% en estos casos. [5]
A medida que los turbocompresores, álabes de turbina que trabajan a altas temperaturas, etc. han obligado a aumentar la resistencia a la oxidación, las nuevas generaciones de aleaciones γ -TiAl incorporan una cantidad de Nb superior.
- **W, Mo, Si and C:** algunos de los problemas a los que se enfrentan las aleaciones de titanio y aluminio cuando se emplean en aplicaciones estructurales son su baja ductilidad a temperatura ambiente y su súbita caída de resistencia a la fluencia por encima de los 800°C. Estos inconvenientes se han tratado de solventar en la medida de lo posible mediante la adición de pequeñas cantidades de estos elementos (entre un 0.2 y un 2%).
- **B:** se emplea como aditivo para refinar el grano y estabilizar la microestructura. Las cantidades empleadas oscilan entre un 0.2 y un 2%.

Uno de los principales puntos de estudio en las aleaciones de titanio y aluminio ha sido el método de obtención de las mismas. Existen dos formas principales de procesado en las aleaciones γ -TiAl:

- **Colada convencional:** conocido por sus siglas en inglés "IM" (Ingot Metallurgy), es un proceso ampliamente conocido en múltiples aleaciones. Sin embargo, los costes de este proceso tienden a ser altos debido al alto grado de segregación que ocurre durante la solidificación. Para evitar este problema son necesarios tratamientos térmicos que minimizan los efectos de la segregación.
- **Metalurgia de polvos:** en inglés "PM" (Powder Metallurgy), se está convirtiendo en uno de los procesos más investigados de cara a reducir costes. Elimina la necesidad de homogeneizar la segregación del lingote, además de reducir muchos pasos en el proceso a través de la obtención de preformas. Por otra parte, la disponibilidad de polvo prealeado de alta calidad ha abierto la posibilidad de utilizar técnicas de láser en la fabricación de estos materiales.

Encontrar procesos de fabricación económicos se ha convertido en un gran reto para la industria actual, marco en el que la pulvimetalurgia jugará un papel fundamental en los próximos años por ser una tecnología que reduce los costes de fabricación al proporcionar piezas con una forma muy cercana a la final, reduciendo pérdidas de material, costes de mecanizado y simplificando el proceso. Además, la mayoría de las tecnologías emergentes para obtener metal de Ti de manera económica están diseñadas para la producción de polvo, con lo que su utilización directa en un proceso de pulvimetalurgia eliminando la etapa de frío conlleva un gran ahorro de costes.

A continuación se realizará un análisis en mayor profundidad de la principal técnica de procesado implicada en este proyecto: la aleación mecánica.



SÍNTESIS DE LAS ALEACIONES Ti4522 Y Ti4522XD VÍA ALEACIÓN MECÁNICA



La aleación mecánica es una técnica de procesamiento en estado sólido para la obtención de polvo, que permite obtener composiciones y propiedades imposibles de alcanzar con otros métodos (incluido la atomización, principal proceso de fabricación de polvos metálicos aleados). Esta técnica fue estudiada y desarrollada por primera vez a mediados de los años 60 por John S. Benjamín en el laboratorio de investigación de INCO en un esfuerzo por encontrar el modo de combinar el endurecimiento por dispersión de óxidos con el endurecimiento por precipitación de la fase γ en superaleaciones base níquel para aplicaciones en turbinas de gas. [6] [7] [8]

La eliminación de los problemas de segregación y aglomerados asociados a las mezclas pulvimetalúrgicas convencionales ha hecho que la aleación mecánica sea tenida en cuenta cada vez más. El proceso se basa en: la mezcla de polvo, introducida en el molino de bolas, es sometida a colisiones de alta energía. La interacción entre las bolas y las partículas de polvo está caracterizada por mecanismos de soldadura en frío o deformación plástica y posterior fragmentación de partículas (**Figura 1.6.**). De esta forma, se produce la transformación material de la estructura cristalina por continuas reacciones en estado sólido. Es precisamente la característica de realizarse en estado sólido lo que le confiere a este proceso la ventaja competitiva: elimina las limitaciones asociadas a los puntos de fusión y solubilidades relativas.

Las principales variables del proceso de aleación mecánica son: [6]

- **Materias primas:** las características del polvo inicial determinarán la evolución específica del proceso. La respuesta del polvo a la hora de absorber la energía suministrada por las bolas es lo que va a determinar el predominio de la soldadura o la fractura en el proceso, por lo que las mezclas pueden clasificarse según la ductilidad de la materia prima como:
 - a) **Dúctil-dúctil:** el mecanismo de soldadura predomina frente a la fractura. Se obtiene un material muy homogéneo y suele darse en el caso de la mezcla de dos materiales metálicos para conseguir como resultado una aleación o intermetálico.
 - b) **Dúctil-frágil:** en este caso el proceso es de dispersión y posterior difusión. El grado de homogeneización depende de la solubilidad del elemento frágil en la matriz del dúctil.



SÍNTESIS DE LAS ALEACIONES Ti4522 Y Ti4522XD VÍA ALEACIÓN MECÁNICA



- c) **Frágil-frágil:** predomina la fractura. El proceso de aleación da lugar a la formación de capas ultrafinas que pueden inducir a la formación de aleaciones.

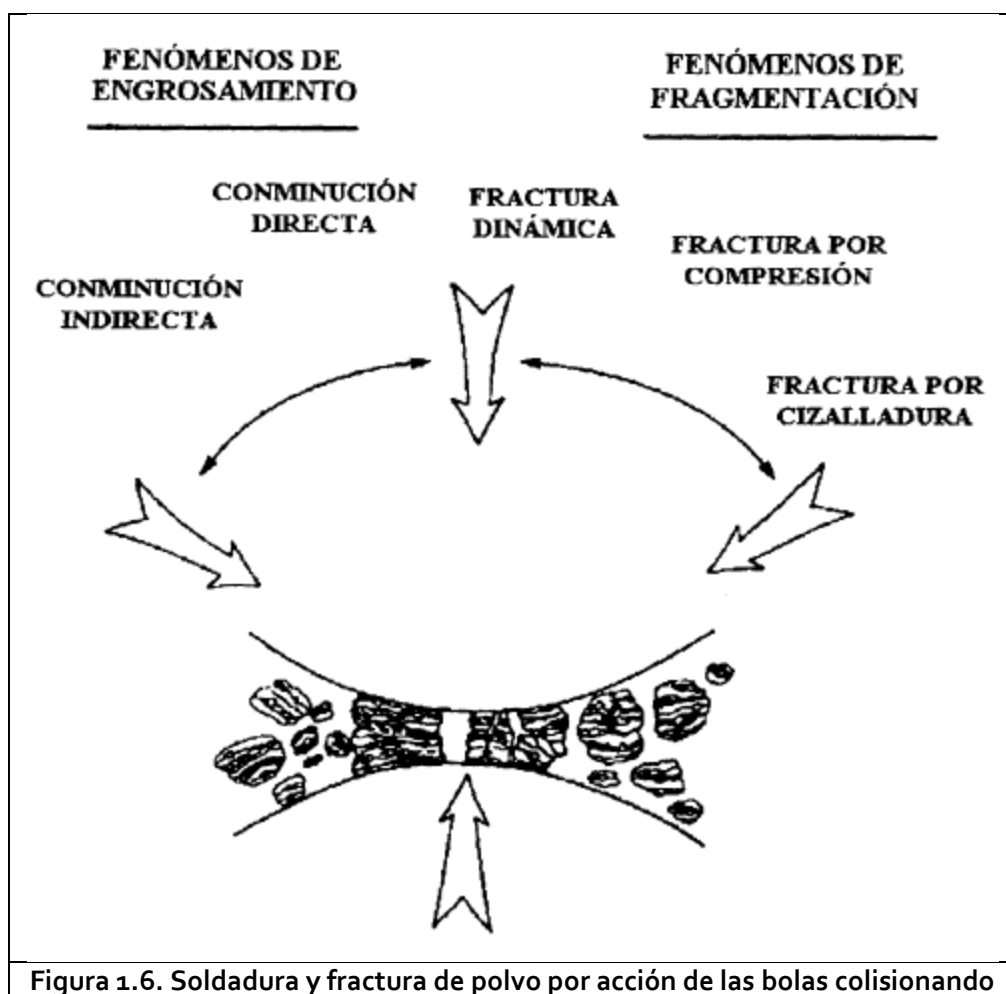
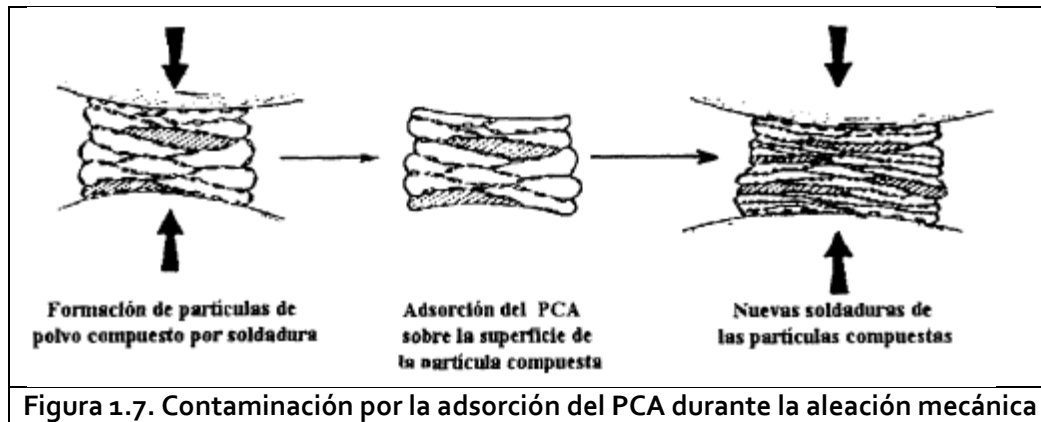


Figura 1.6. Soldadura y fractura de polvo por acción de las bolas colisionando

- **Agente controlador del proceso:** denominado usualmente por sus siglas en inglés "PCA" (Process Control Agent), es el compuesto añadido para garantizar el adecuado equilibrio entre los fenómenos de soldadura y fractura en el proceso. El predominio excesivo de cualquier fenómeno imposibilita la correcta evolución del mismo (como por ejemplo mediante la soldadura de las partículas en el molino y en las bolas). En la aleación mecánica la contaminación desempeña un papel muy importante y los PCA se presentan como un problema inevitable en esta técnica de procesado. (Figura 1.7.)



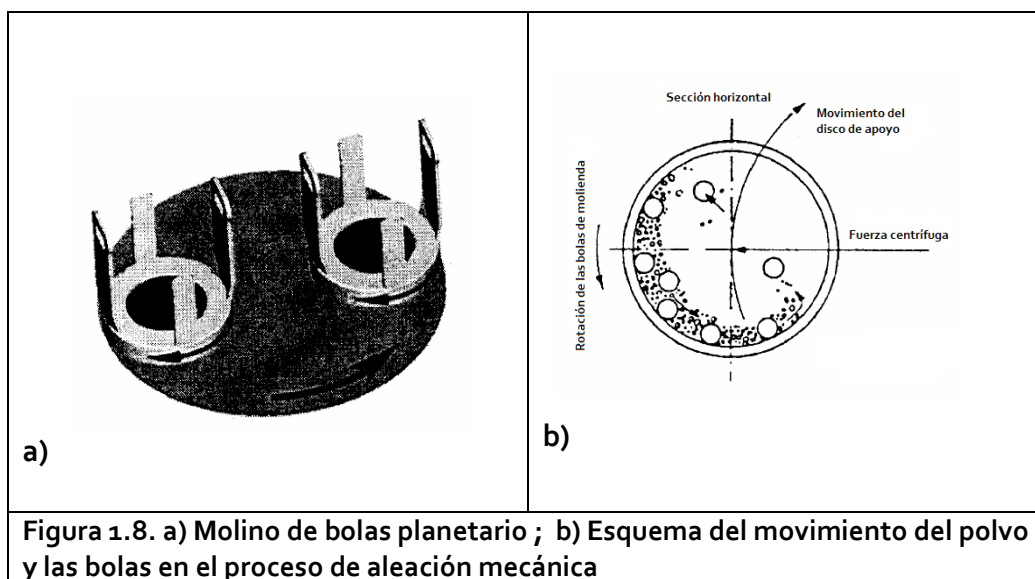
SÍNTESIS DE LAS ALEACIONES Ti4522 Y Ti4522XD VÍA ALEACIÓN MECÁNICA



- **Razón bolas-carga:** es un parámetro que se indica en peso y su importancia radica en que el número de colisiones por unidad de tiempo crece a medida que lo hace el número de bolas y con ello la temperatura de molienda, lo que provoca finalmente una aceleración en el proceso de difusión. Esta variable puede oscilar entre 5:1 y 50:1 y depende de otros parámetros y del tipo de molino.
- **Intensidad de molienda:** constituye un parámetro crítico en la medida de la energía de molienda. Se puede incrementar por medio del número de bolas empleado (o la densidad del material de las mismas) o por el incremento de la velocidad de colisión. En ambos casos la energía transferida a las partículas es mucho mayor y con ello también la cantidad de energía a disipar en forma de calor y deformación. En la **Figura 1.8. b)** se puede observar el esquema del movimiento del polvo y las bolas en el proceso de aleación mecánica.
- **Equipo de molienda o molino:** se denomina así al sistema formado por la vasija o molino y los cuerpos moledores. Existen diversos tipos de molinos: horizontales convencionales, de fuerzas magnéticas, de impacto, etc. Los más empleados son los planetarios (**Figura 1.8. a)**) y los de alta energía o "attritors". Es el diseño de estos últimos lo que ha posibilitado el avance real del proceso de aleación mecánica, confiriendo al proceso una elevada energía de molienda gracias a sus hélices internas.



SÍNTESIS DE LAS ALEACIONES Ti4522 Y Ti4522XD VÍA ALEACIÓN MECÁNICA









Como ya se ha comentado, la contaminación es un factor importante en el proceso, y la elección de la vasija ayuda a minimizar este efecto. La mayoría están fabricadas en acero inoxidable, con lo que la contaminación por Fe y Cr es muy común.

- **Tiempo de molienda:** es el parámetro más importante de todos y depende del resto (razón bolas-carga, tipo de molino, temperatura, etc.). Se suele escoger de tal manera que la consecución del estado estacionario entre los procesos de fractura y soldadura esté asegurado. No obstante, hay que prestar atención a que la contaminación del polvo aumenta con el tiempo por lo que éste no debe ser muy alto.
- **Atmósfera de control:** este parámetro tiene una gran influencia debido a los problemas de contaminación del polvo. Para prevenir la oxidación y contaminación durante el proceso de aleación mecánica generalmente se desgasifica la vasija previamente y además se introduce un flujo de gas inerte. Éste suele ser argón en la mayoría de los casos, aunque también se han realizado estudios con helio o nitrógeno. Por otra parte, la atmósfera de control está estrechamente ligada al tipo de molino, pues no todos los equipos permiten llevar a cabo moliendas con flujo de atmósfera controlada.

- **Nivel de llenado de la vasija:** este parámetro tiene que ver con el espacio necesario para que las bolas se muevan libremente y los impactos se produzcan adecuadamente.
- **Contaminación:** este factor ya ha sido reseñado al explicar el resto de parámetros debido a que constituye una limitación inherente al proceso de aleación mecánica. La presencia de distintos elementos contaminantes en el proceso puede llevar a que se formen compuestos (óxidos, carbonatos, etc.) que cambien la dinámica del proceso.

En el proceso de aleación mecánica intervienen numerosas variables, lo que hace prácticamente imposible determinar y aislar perfectamente las fases por las que evoluciona el polvo. Las etapas se han descrito en general de forma cualitativa debido principalmente a que en cada caso están fuertemente influenciadas por las características del polvo inicial, así como las condiciones en las que se desarrolla el proceso.

Podemos decir que para un material obtenido por mezcla dúctil-dúctil, las etapas principales de la aleación mecánica son:

		
Materia prima inicial	Etapa 1. Deformación de las partículas	Etapa 2. Predominio de la soldadura
		
Etapa 3. Formación de partículas equiaxiales	Etapa 4. Soldadura con orientación desordenada	Etapa 5. Estado final. Régimen permanente
Figura 1.9. Secuencia de las etapas principales del proceso de molienda dúctil-dúctil		

Para el caso de materiales obtenidos por mezcla dúctil-frágil y frágil-frágil, la evolución es diferente (existe la presencia de la fractura del polvo).



**SÍNTESIS DE LAS ALEACIONES Ti4522 Y
Ti4522XD VÍA ALEACIÓN MECÁNICA**



MÉTODO

EXPERIMENTAL

2. MÉTODO EXPERIMENTAL

En esta sección se detalla el procedimiento experimental llevado a cabo para la realización de todos los experimentos del proyecto de investigación. Para ello se especifican los equipos, los materiales y la metodología empleados.

2.1. PROCESADO DEL POLVO POR ALEACIÓN MECÁNICA

La materia prima de partida, a partir de la cual se procedió al procesado del polvo por aleación mecánica, se detalla en la **Tabla 2.1** para cada aleación.

Aleación\ Componente	Aleación maestra [g]	Al [g]	Ti [g]	Mn [g]	TiB ₂ [g]	Total [g]	Cera [g]
Ti ₄₅₂₂	2.23	33.1	38.09	1.49	-	74.91	0.74
Ti _{4522XD}	2.23	33.1	38.09	1.49	0.77	75.68	0.75

Tabla 2.1. Materia prima para elaboración de la mezcla de polvo

Como se observa en la **Tabla 2.1.**, además de los componentes necesarios para la preparación del polvo, se añadió una cierta cantidad de cera (1% en peso del total) que es el PCA del proceso. Esto se lleva a cabo, como se indicó en el **Capítulo 1**, para equilibrar los fenómenos de soldadura y fractura, evitando así la excesiva adherencia del polvo a las bolas y a las paredes de la vasija.

Durante todo el proceso de aleación mecánica se ha mantenido el ratio 5:1 de las condiciones de molienda, retirando una cantidad de polvo igual a un quinto de la masa de una bola en cada molienda (1.528 g.) Retirar esa cantidad de polvo y una bola después de cada molienda y previamente a la realización de la siguiente asegura mantener siempre la razón bolas-carga.

Para la obtención del polvo por aleación mecánica se ha contado con un molino planetario de bolas perteneciente al Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química de la Universidad Carlos III de Madrid. La molienda ha sido realizada con el objetivo de procesar el intermetálico γ -TiAl. Para ello, las diferentes moliendas se han realizado en un molino modelo "*Pulverisette 6*" del fabricante Fritsch GmbH (**Figura 2.1.**) y una vasija de carburo de wolframio (para evitar



SÍNTESIS DE LAS ALEACIONES Ti4522 Y Ti4522XD VÍA ALEACIÓN MECÁNICA



problemas de contaminación). Se ha trabajado con atmósfera inerte de argón en el interior de la vasija.



Figura 2.1. Molino planetario

El montaje de la vasija en el plato giratorio del molino se realiza manualmente en base al esquema de la **Figura 2.2**. Las bolas están fabricadas, al igual que la vasija, en carburo de wolframio y se emplearon 49 unidades, que corresponden a una relación bolas/carga en peso de 5:1.



SÍNTESIS DE LAS ALEACIONES Ti4522 Y Ti4522XD VÍA ALEACIÓN MECÁNICA

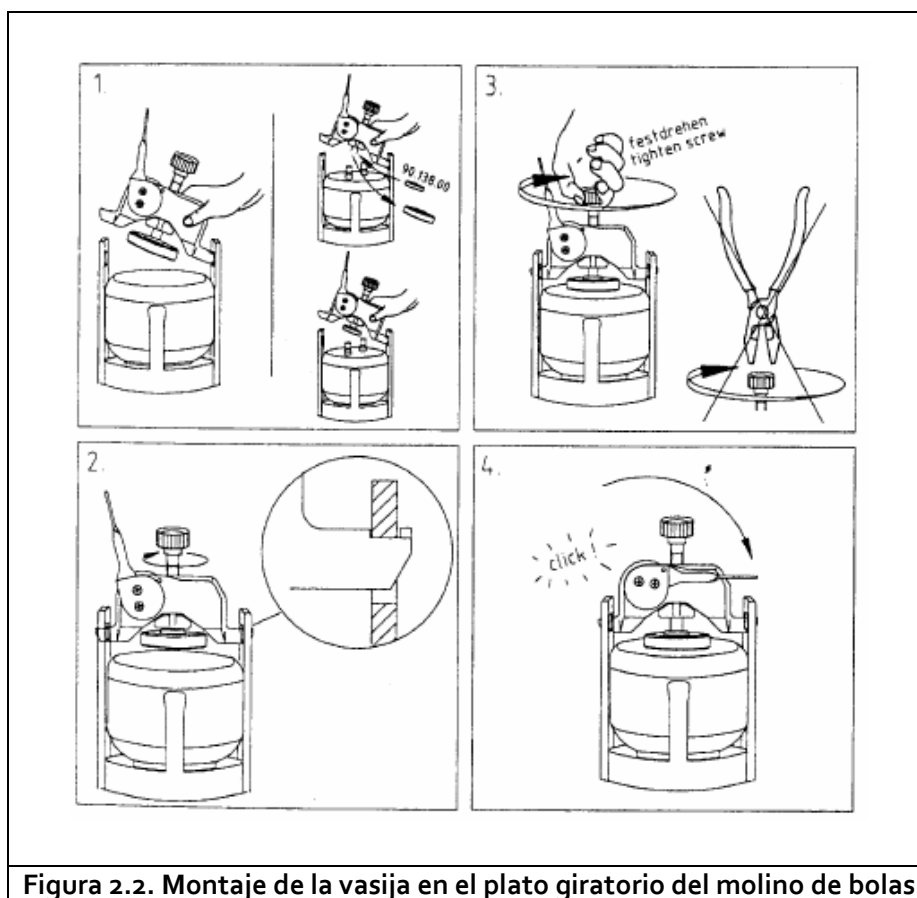


Figura 2.2. Montaje de la vasija en el plato giratorio del molino de bolas

Otros componentes del molino empleado son las válvulas neumáticas y las juntas tóricas. Las primeras permiten desarrollar el proceso bajo atmósfera controlada de argón, y se pueden ver en la **Figura 2.3.**; mientras que la junta tórica garantiza una buena estanqueidad entre la vasija y la tapa de la misma (**Figura 2.4.**).



Figura 2.3. Válvulas neumáticas en vasija



Figura 2.4. Junta tórica

Las condiciones de molienda se fijaron antes de realizar los experimentos en base a los siguientes parámetros, válidos para las dos aleaciones de estudio ($Ti_{45}Al_2Nb_2Mn$ y $Ti_{45}Al_2Nb_2Mn + 0.8 \text{ \% vol. } TiB_2$):

Nº bolas	Régimen giro [rpm]	Razón bolas/carga [peso]	t_{molienda} [min]	Repeticiones	$t_{\text{pausa entre moliendas}}$ [h]
49	400	5:1	10	16	1

Tabla 2.2. Condiciones de molienda

Como se puede observar, por cada 10 min de molienda el tiempo de espera asciende a una hora aproximadamente antes de recoger la muestra de polvo y proceder a la siguiente molienda. La razón radica en prevenir un aumento excesivo de la temperatura, parámetro altamente influyente en la aleación mecánica (**Capítulo 1**). Se trata de evitar que el polvo reaccione al ponerse en contacto con el oxígeno del aire exterior una vez que se abre la tapa de la vasija, produciéndose la combustión espontánea.

Después de cada molienda el polvo recogido como muestra se almacenó en eppendorfs etiquetados adecuadamente con la información de tiempo de molienda, aleación y fecha. (**Figura 2.5.**)



Figura 2.5. Muestras de polvo recogidas a lo largo de la aleación mecánica



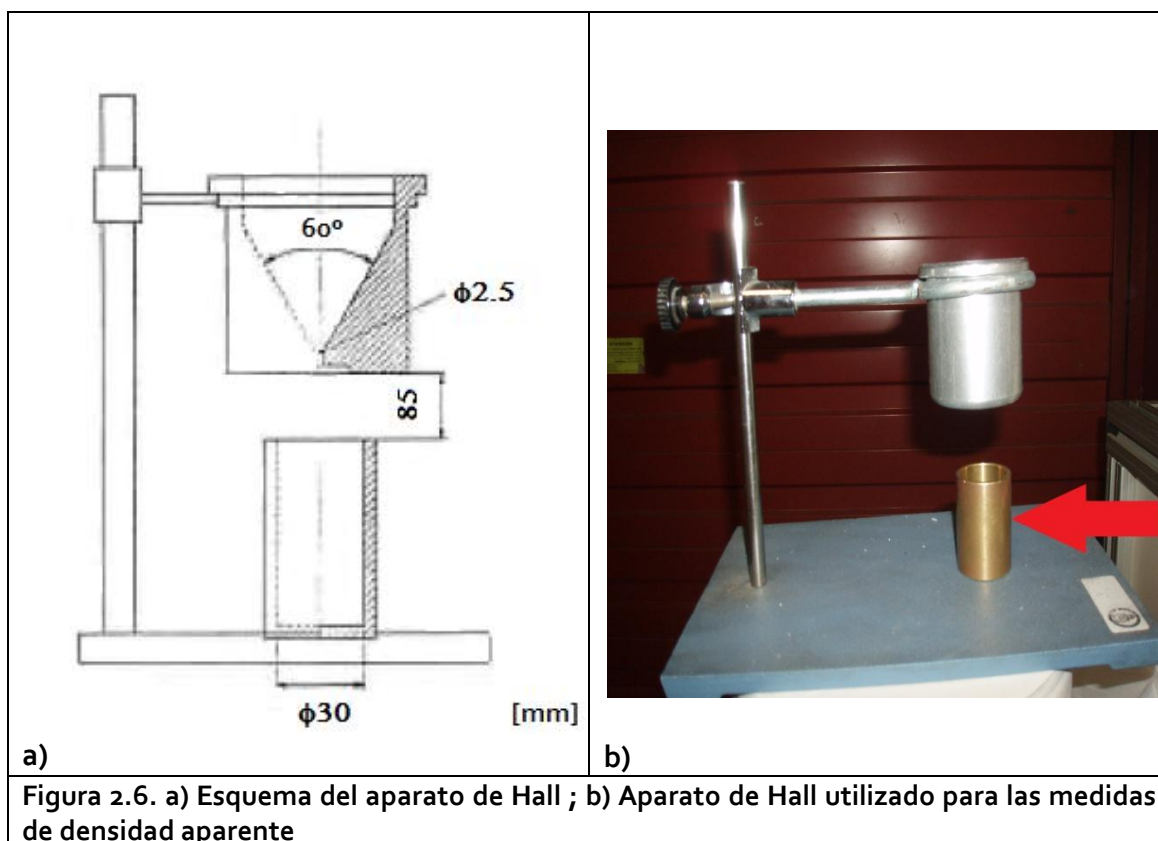
2.2. CARACTERIZACIÓN DEL POLVO

2.2.1. DENSIDAD APARENTE

La medida de la densidad aparente de polvos está regida por la normativa ASTM Standard B212 y la ISO 3923. Se define como el peso por unidad de volumen de polvo vertido libremente [g/cm³] y está influida por otros factores como la densidad teórica, la forma y tamaño de partícula, la superficie específica y la distribución granulométrica. [10]

La determinación de un valor numérico de este parámetro también se realiza en base a un promedio de varias medidas en un recipiente estándar de 25 cm³ (señalado en la **Figura 2.6. b)**); con lo que basta simplemente con cuantificar la masa de polvo en cada medida y aplicar la fórmula general de la densidad:

$$\rho = \frac{m}{V}$$



El valor de la densidad aparente proporciona información importante, sobre todo con el objetivo de optimizar etapas posteriores del procesado por vía pulvimetalúrgica. Cuanto menor sea ésta, mayor deberá ser el volumen de la cavidad de la matriz necesaria para compactar una determinada cantidad de polvo. Además, la densidad aparente está fuertemente relacionada con las etapas de la aleación mecánica, como ya postuló *Fogagnolo* en su estudio de materiales compuestos de matriz de aluminio (2000). [11]

La medida de la densidad aparente del polvo se llevó a cabo en las instalaciones del Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química de la Universidad Carlos III de Madrid, contando para ello con un aparato de Hall (**Figura 2.6.**) y una balanza de precisión.



SÍNTESIS DE LAS ALEACIONES Ti4522 Y Ti4522XD VÍA ALEACIÓN MECÁNICA



2.2.2. ANÁLISIS DE LA MORFOLOGÍA Y DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA

2.2.2.1. ANÁLISIS DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA POR DIFRACCIÓN LÁSER

Es necesario conocer información acerca del tamaño de partícula del polvo, ya que proporciona datos relevantes para posteriores análisis. El principal reto para esta medida es el hecho de que las partículas en general se presentan en formas muy diferentes y heterogéneas. [12]

Ya en tiempos de los egipcios se empleaban tamices para separar semillas, con lo que sin querer se controlaba el tamaño de partícula. Durante años se ha trabajado con técnicas basadas en la aproximación de la forma de una partícula a una esfera. Dependiendo de qué propiedad estudiemos en la partícula, se obtendrá una significativa diferencia en la respuesta final. Existen multitud de técnicas que usan distintas propiedades de la partícula para calcular su tamaño, como por ejemplo:

- **Microscopía**
- **Análisis por imagen**
- **Análisis por tamices**
- **Análisis con grindómetro**
- **Análisis por sedimentación**
- **Pipeta de Andreasen**
- **Rayos X**
- **Difracción Láser:** Joseph Von Fraunhofer (1787-1826) fue el fundador de la teoría de la difracción y la técnica está basada en que las partículas dispersan luz en todas las direcciones con un patrón de intensidad, que es dependiente del tamaño de la partícula.

Cada técnica genera diferentes diámetros medios, con lo que es posible que se cree cierta confusión. No obstante, la elección de una u otra técnica viene determinada en cada caso por una solución de compromiso en función de lo que se busca. Así, cada método tiene sus ventajas y desventajas como la sencillez, precio, rapidez, rango de medida, automatismo, etc.



SÍNTESIS DE LAS ALEACIONES Ti4522 Y Ti4522XD VÍA ALEACIÓN MECÁNICA



La teoría M.I.E. (recomendada por la ISO 13320-1 de Noviembre de 1999) permite transformar los datos de medida de las distribuciones de intensidad a medidas en volumen. Resuelve exactamente la interacción electromagnética con la materia y predice los máximos y mínimos de intensidad de la dispersión de la luz producidos por las partículas cuando éstas son bombardeadas por una radiación láser.

El equipo empleado en la realización del presente proyecto para el análisis de tamaño de partícula es conocido como *Mastersizer* (equipo de *Malvern* mostrado en la **Figura 2.7.** perteneciente al Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química de la Universidad Carlos III de Madrid). Basa su funcionamiento en la técnica por difracción de rayos láser. Se emplea para suspensiones, emulsiones, polvo seco, etc. y es capaz de medir tamaños de partículas que oscilan entre 20 nm y unos pocos milímetros en cuestión de segundos.

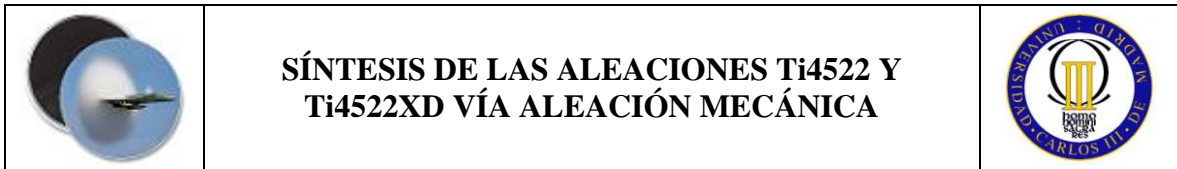


Figura 2.7. Analizador de tamaño de partícula *Mastersizer 2000*

Existen diferentes modelos de *Mastersizer*, cada uno de los cuales utiliza fuentes de luz láser de He-Ne o bien alguna fuente de luz azul de baja longitud de onda adicional.

La preparación de las muestras para su análisis es la siguiente: el equipo dispone de un pequeño depósito que, una vez certificado su grado de limpieza correcta, se rellena de etanol (que actúa como dispersante). La muestra de polvo se añade posteriormente mientras las hélices del interior del depósito mantienen un régimen de giro constante (fijado en 2000 rpm.) Esto permite que las partículas de polvo se encuentren en suspensión en la mezcla para pasar al interior del equipo en sí, donde el haz proyectado facilitará el análisis del diámetro medio de partícula.

Se decidió analizar el tamaño de partícula para las dos aleaciones de estudio en este proyecto (Ti4522 y Ti4522XD), escogiendo a tal efecto muestras de polvo



transcurridos 40, 80, 120 y 160 minutos de molienda para ambos casos. El objetivo pretendido fue estudiar la evolución del diámetro medio de partícula de polvo a lo largo del proceso de molienda de alta energía.

Es interesante destacar que el equipo empleado realiza un análisis de tamaño de partícula superficial, es decir, mediante un modelo 2D. De esta forma, cuando se hable de diámetro de partícula obtenido en los resultados la referencia es a una distancia medida en superficies analizadas.



SÍNTESIS DE LAS ALEACIONES Ti4522 Y Ti4522XD VÍA ALEACIÓN MECÁNICA



2.2.2.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X es una técnica consistente en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal de la sustancia sujeta a estudio. [13] El haz se escinde en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la ley de Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta$$

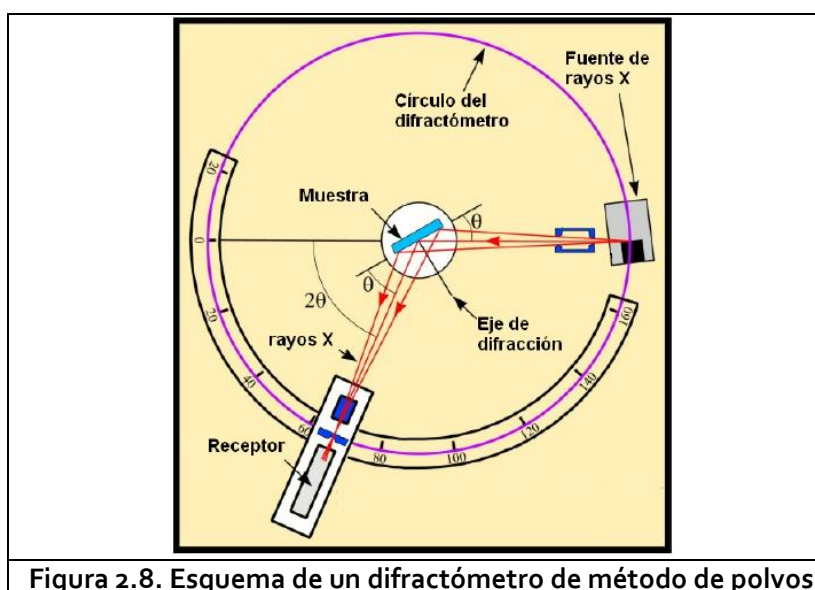
n es un número entero

λ es la longitud de onda

d es la distancia interplanar de la estructura de la muestra

θ es el ángulo de incidencia de los rayos X

Es una de las técnicas que goza de mayor prestigio entre la comunidad científica para definir estructuras cristalinas, debido a su precisión y a la experiencia acumulada durante décadas; elementos que la hacen muy fiable. Así pues, la difracción de rayos en una muestra cristalina permite abordar la identificación de sus fases, ya que los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico. Un esquema del funcionamiento de un difractómetro de método de polvos es el presentado en la **Figura 2.8**. [14]





SÍNTESIS DE LAS ALEACIONES Ti4522 Y Ti4522XD VÍA ALEACIÓN MECÁNICA



Cuando los rayos inciden en el material y posteriormente difractan (**Figura 2.9**), el receptor del difractómetro capta un pico energético. El conjunto de estos picos es el conocido como diagrama de difracción o difractograma (**Figura 2.10**), único para cada estructura cristalina. De esta forma, por comparación con diagramas tabulados se pueden determinar las estructuras cristalinas, asociadas a cada fase, presentes en una muestra. [14]

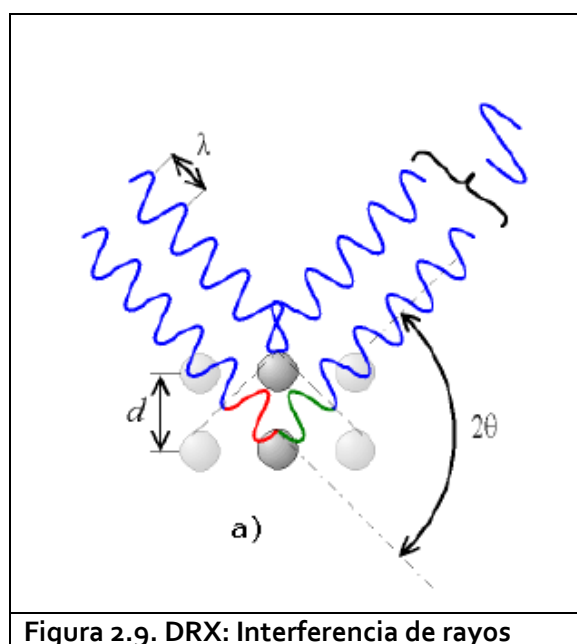


Figura 2.9. DRX: Interferencia de rayos

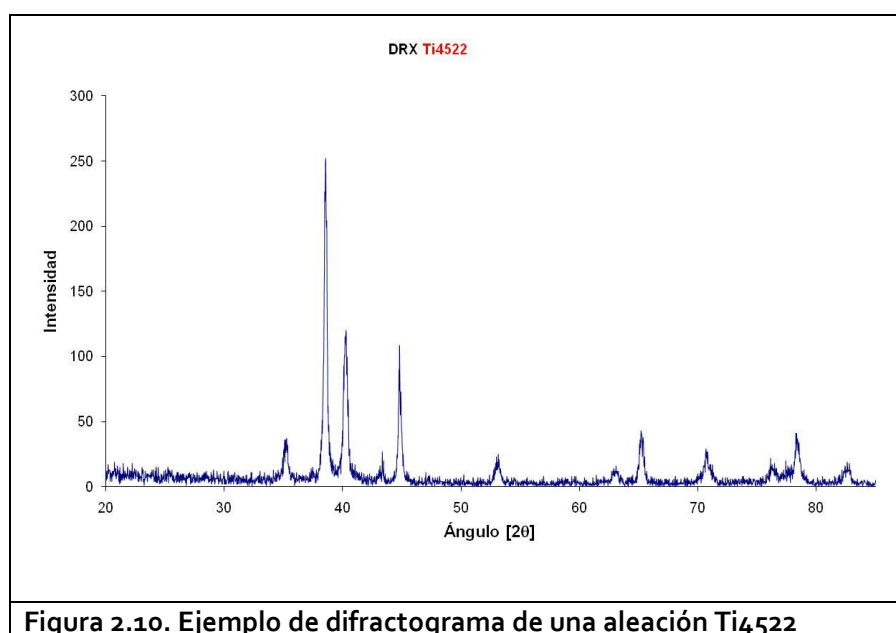


Figura 2.10. Ejemplo de difractograma de una aleación Ti4522



SÍNTESIS DE LAS ALEACIONES Ti4522 Y Ti4522XD VÍA ALEACIÓN MECÁNICA





La preparación de las muestras de polvo para su análisis con el difractómetro de rayos X es la siguiente:

- Una pequeña cantidad de polvo se mezcla con acetona a modo de disolución.
- La utilización de una pipeta permite recoger parte de la disolución.
- Se extiende la cantidad recogida sobre un porta muestras de silicio y se da un tiempo de secado del orden de minutos.
- La capa de polvo ya se encuentra lista para ser introducida en el interior de la cámara del difractómetro en el soporte adecuado a tal efecto.
- Se fijan los parámetros deseados en el ordenador que controla el funcionamiento del equipo.
- Se obtiene como resultado un difractograma de la muestra de polvo analizada.



Figura 2.11. Difractómetro de rayos X

El modelo de difractómetro empleado ha sido un *Philips Xpert* (Figura 2.11.) perteneciente al Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química de la Universidad Carlos III de Madrid, cuyo ordenador permite fijar los parámetros de funcionamiento previos a la obtención del difractograma buscado. Los más relevantes utilizados en el presente proyecto son:

	<p align="center">SÍNTESIS DE LAS ALEACIONES Ti4522 Y Ti4522XD VÍA ALEACIÓN MECÁNICA</p>	
---	---	---

- *Ángulo de inclinación inicial (2θ): 20°*
- *Ángulo de inclinación final (2θ): 85°*
- *Intensidad de funcionamiento: 40 mA*
- *Tensión de funcionamiento: 40 KV*

El análisis del polvo mediante difracción por rayos X se realizó también con las dos aleaciones de estudio (Ti4522 y Ti4522XD) para diversas muestras, concretamente, las correspondientes a los tiempos de 40, 80, 120 y 160 minutos de aleación mecánica. Éstas se consideraron como las representativas para el análisis de la aparición/desaparición de los distintos elementos constituyentes del polvo, así como la formación de nuevas fases.



2.2.2.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

El microscopio electrónico de barrido, conocido por sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscope* (SEM), es aquel que utiliza un haz de electrones para formar la imagen deseada. Tiene una gran profundidad de campo y produce imágenes de alta resolución. [15]

El diagrama esquemático del funcionamiento de un SEM se puede observar en la **Figura 2.12**. Se basa en un haz de electrones acelerado en un campo eléctrico. Cuando el haz incide sobre la muestra se producen interacciones entre los electrones y los átomos de la muestra, las cuales generarán una señal que determinarán la formación de imágenes mediante microscopía electrónica de barrido.

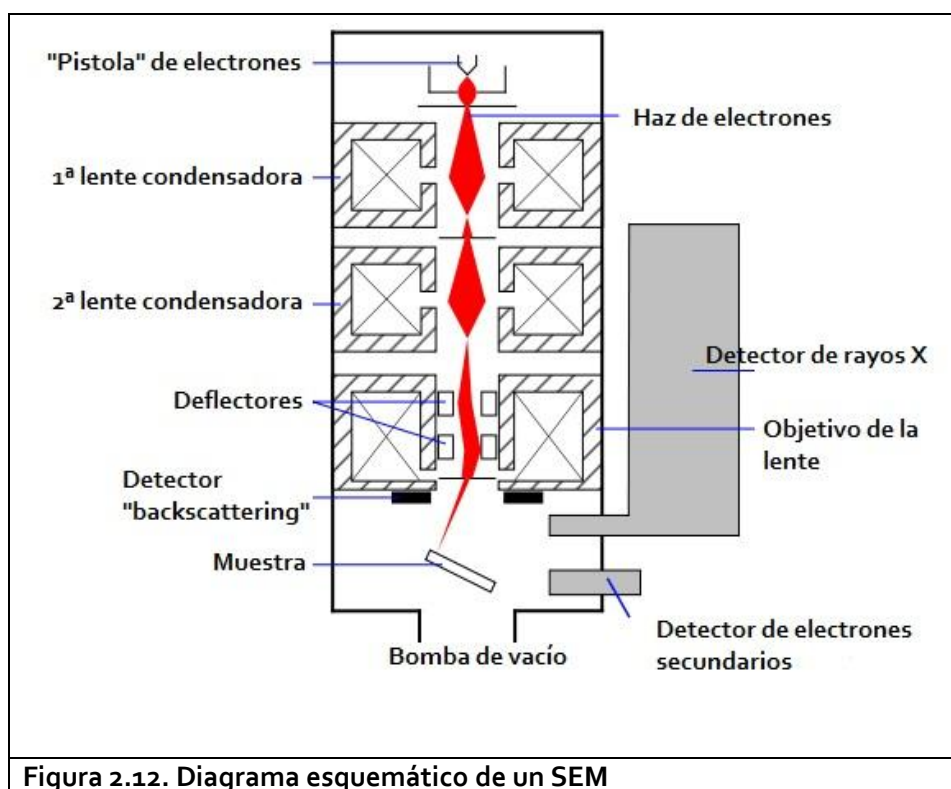


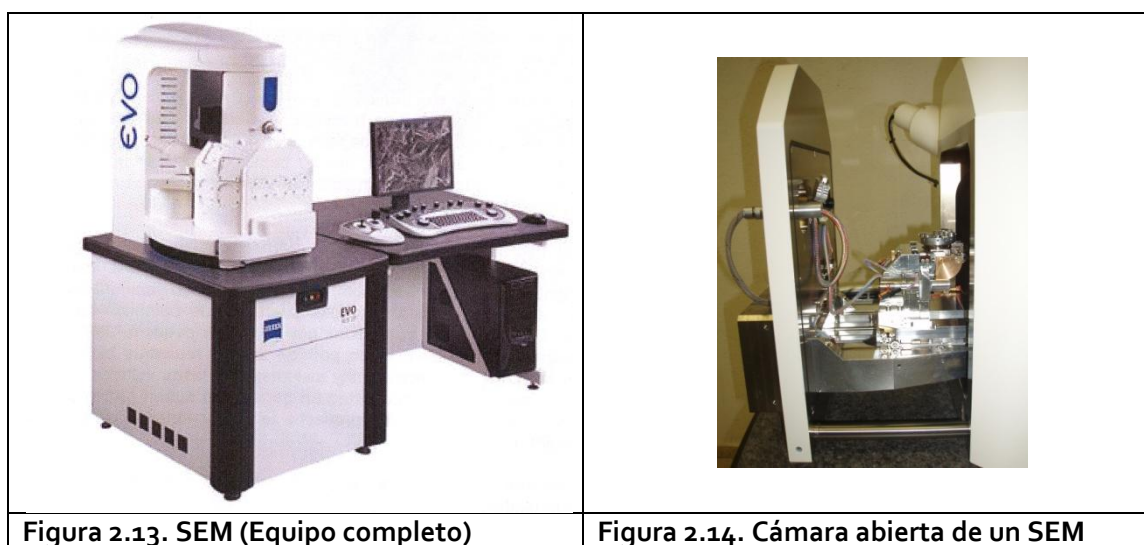


Figura 2.12. Diagrama esquemático de un SEM

Existen multitud de modelos de microscopios de barrido y se emplean ampliamente en biología celular, industria química y farmacéutica, materiales, etc.

	<p align="center">SÍNTESIS DE LAS ALEACIONES Ti4522 Y Ti4522XD VÍA ALEACIÓN MECÁNICA</p>	
---	---	---

Las siguientes imágenes muestran un equipo completo de SEM (Figura 2.13.) y la cámara una vez abierta (Figura 2.14.), donde se introducen las muestras de polvo a analizar. Concretamente, el equipo mostrado es el utilizado en la realización de este proyecto.



Como se puede ver en el funcionamiento esquemático de un SEM (Figura 2.12.), existen dos detectores fundamentales para la toma de imágenes: el de electrones secundarios y el de electrones retrodispersados (*backscatter electron detector*). Los primeros son electrones de baja energía (decenas de eV) que resultan de la emisión por parte de los átomos de la muestra (más cercanos a la superficie). Esta señal es resultado de la interacción inelástica del haz incidente con los átomos de la muestra. Por su parte, la señal mediante electrones retrodispersados resulta de las colisiones elásticas del haz incidente con los átomos de la muestra localizados en zonas más profundas.

La explicación anterior resultará útil a la hora de analizar las imágenes obtenidas de las muestras de polvo. Así pues, mientras que con electrones secundarios se obtiene información topográfica de la muestra; una imagen originada con electrones retrodispersados revela diferencias en la composición química por distintos contrastes (los elementos de peso atómico mayor generan una señal más intensa y se visualizan, por tanto, más brillantes). [13]

Las imágenes obtenidas mediante el SEM proporcionan información relevante acerca de la evolución del proceso de aleación mecánica, componentes del polvo y grado de mezcla, tamaño y forma de partícula, etc. El objetivo principal perseguido al emplear microscopía electrónica de barrido fue estudiar la morfología de las partículas y la evolución de la misma a lo largo del proceso de molienda de alta energía.

El proceso de obtención de las micrografías es el siguiente:

- *Preparación de muestras:* el polvo se coloca adherido a una lámina de grafito, la cual se pega a su vez sobre la superficie de un soporte metálico que hace las veces de porta muestras. La cantidad de polvo empleada es pequeña, suficiente para ser analizada posteriormente en el SEM.
- *Selección de parámetros en el SEM y toma de imágenes:* una vez introducidas las muestras en la cámara del SEM (**Figura 2.14.**), se hace el vacío en el interior de la misma y se procede a la visualización del polvo. El ordenador permite fijar los parámetros de visualización (número de aumentos, zona a analizar de la muestra, detectores, etc.) y una vez seleccionados se procede a la captura de la imagen en sí.

El procedimiento explicado se llevó a cabo para las dos aleaciones objeto de estudio de este proyecto (Ti₄₅₂₂ y Ti_{4522XD}) y el modelo de SEM empleado fue el ZEISS EVO MA1 (**Figura 2.13.**). Las medidas se llevaron a cabo en la fundación IMDEA – Materiales (Madrid).

2.2.3. ANÁLISIS DE TRANSICIONES DE FASES MEDIANTE DSC

La calorimetría de barrido diferencial (conocida por sus siglas en inglés Differential Scanning Calorimetry - DSC) es una técnica termoanalítica en la que la diferencia de calor entre una muestra y una referencia es medida como una función de la temperatura. La muestra y la referencia se mantienen aproximadamente a la misma temperatura durante el experimento. Generalmente, el programa de temperatura para un análisis DSC es diseñado de tal modo que la temperatura del portador de muestra aumenta linealmente como función del tiempo. La muestra de referencia debería tener una capacidad calorífica bien definida en el intervalo de temperaturas en que vaya a tener lugar el barrido. El principio básico subyacente a esta técnica es que cuando la muestra experimenta una transformación física tal como una transición de fase, se necesitará que fluya más (o menos) calor a la muestra que a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura. El que fluya más o menos calor a la muestra depende de si el proceso es exotérmico o endotérmico. Por ejemplo, en tanto que una muestra sólida funde a líquida se requerirá que fluya más calor a la muestra para aumentar su temperatura a la misma velocidad que la de referencia. Esto se debe a la absorción de calor de la muestra en tanto ésta experimenta la transición de fase endotérmica desde sólido a líquido. Por el contrario, cuando la muestra experimenta procesos exotérmicos (tales como una cristalización) se requiere menos calor para alcanzar la temperatura de la muestra de referencia. Determinando la diferencia de flujo calorífico entre la muestra y la referencia, los calorímetros DSC son capaces de medir la cantidad de calor absorbido o eliminado durante tales transiciones. La medida por DSC puede ser utilizada también para determinar cambios de fase más sutiles tales como las transiciones vítreas. El análisis por DSC es utilizado ampliamente en la industria como instrumento de control de calidad debido a su aplicabilidad en valorar la pureza de las muestras y para estudiar el curado de los polímeros. [17]

El resultado de un experimento DSC es una curva de flujo calorífico frente a temperatura o frente a tiempo. Existen dos convenciones diferentes al representar los efectos térmicos: las reacciones exotérmicas que exhibe la muestra pueden ser mostradas como picos positivos o negativos dependiendo del tipo de tecnología o de instrumentación utilizadas en la realización del experimento.

En el presente proyecto se ha empleado un calorímetro de un sólo plato modelo *STA 6000* del fabricante *Perkin Elmer*, perteneciente al Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química de la Universidad Carlos III de Madrid (Figura 2.15.)



Figura 2.15. Calorímetro de barrido diferencial (Perkin Elmer)

La muestra de polvo se coloca en un pocillo de alúmina, que a su vez reposa sobre el único plato del calorímetro, el cual se encuentra refrigerado con gas N_2 . Se decidió realizar ensayos de calorimetría diferencial de barrido para las dos aleaciones de estudio (Ti₄₅₂₂ y Ti_{4522XD}) bajo dos ciclos diferentes de ensayo; y en atmósfera controlada de argón (flujo constante de 40 l/min). Las muestras representativas seleccionadas fueron las correspondientes a 40, 80, 120 y 160 minutos de molienda.

El objetivo principal fijado en la elección de la calorimetría diferencial de barrido como técnica de estudio es el análisis del efecto térmico en la reordenación de la estructura cristalina (con las posibles transiciones de fases), así como las condiciones térmicas más favorables que posibiliten la formación del intermetálico.



SÍNTESIS DE LAS ALEACIONES Ti4522 Y Ti4522XD VÍA ALEACIÓN MECÁNICA

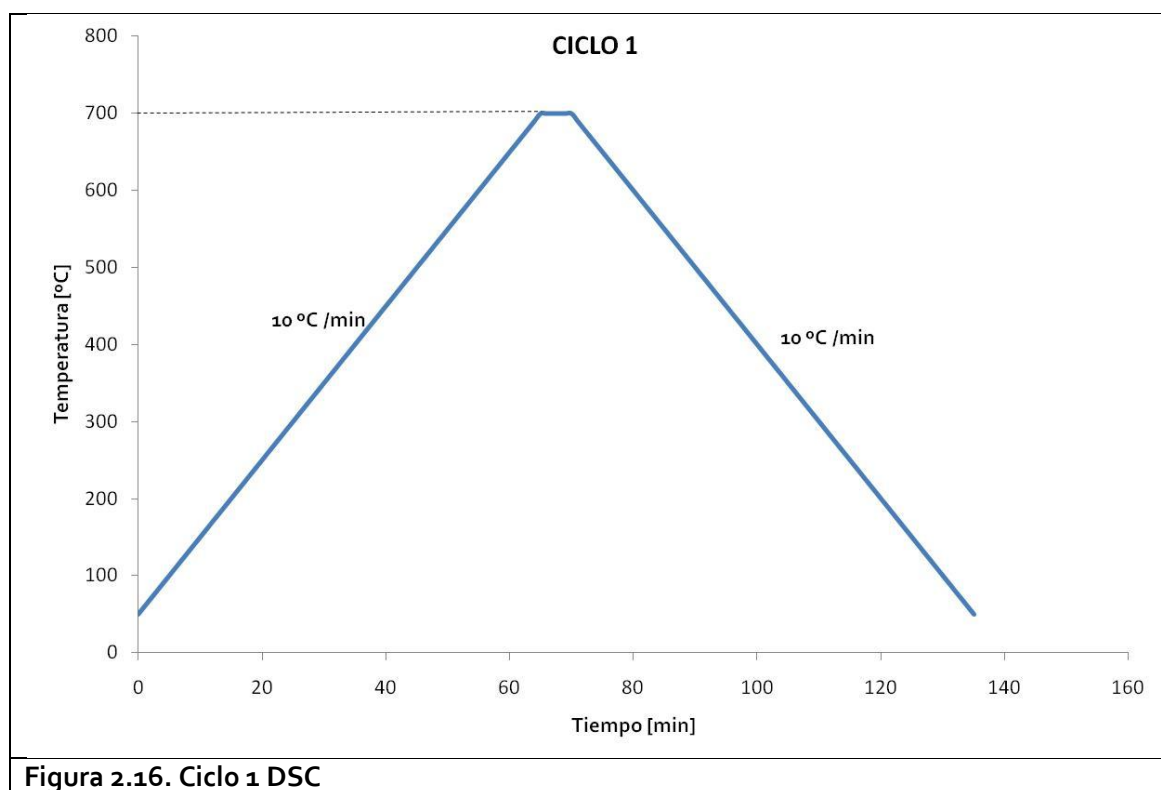


Figura 2.16. Ciclo 1 DSC

En el ciclo de la Figura 2.16., empleado en el análisis por calorimetría diferencial de barrido en el presente proyecto, la muestra de polvo se calienta a una velocidad de 10°C/min desde los 50°C hasta 700°C para mantenerse a dicha temperatura durante 5 minutos. Por último el ciclo de enfriamiento se lleva a cabo también a 10°C/min hasta los 50°C.

Las razones para seleccionar un programa de ensayo como éste se basan sobre todo en los puntos de fusión de los elementos constituyentes de las aleaciones de estudio. El aluminio presenta su punto de fusión en torno a los 660 °C, por lo que se selecciona un ciclo de calentamiento que eleve la temperatura hasta los 700°C. Estas medidas proporcionará información relevante acerca de las transformaciones de fase del polvo procesado por aleación mecánica y activado térmicamente por la propia técnica de caracterización (análisis por DSC).



SÍNTESIS DE LAS ALEACIONES Ti4522 Y Ti4522XD VÍA ALEACIÓN MECÁNICA

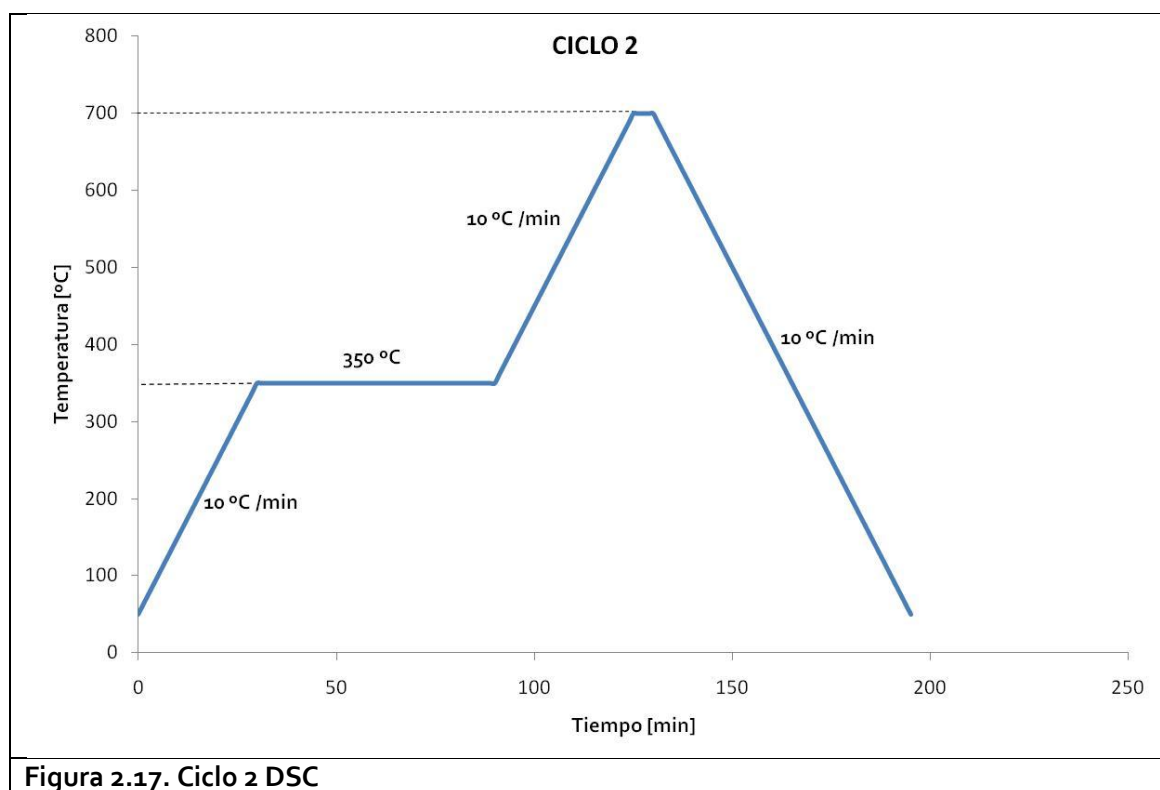


Figura 2.17. Ciclo 2 DSC

La **Figura 2.17.** describe el segundo ciclo de ensayo que se aplicó sobre el polvo de ambas aleaciones de estudio. El ciclo de calentamiento consta de un incremento progresivo de temperatura desde 50°C hasta 350°C (a 10°C/min) para mantener dicha temperatura constante durante 1 hora. A continuación se retoma el calentamiento hasta los 700°C a la misma velocidad. La temperatura más alta del ciclo se mantiene durante 5 minutos para dar comienzo al ciclo de enfriamiento (similar al del ciclo 1). La meseta establecida a 350°C durante 1h tiene como objetivo amplificar la activación térmica del material durante su análisis, favoreciendo los fenómenos de difusión próximos a la temperatura teórica de fusión del aluminio.



RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Una vez establecido el procedimiento experimental llevado a cabo, en esta sección se presentarán los resultados obtenidos en todos y cada uno de los ensayos constituyentes del proyecto, así como el análisis y discusión de los mismos. Todas las técnicas empleadas en la realización de los experimentos en el presente proyecto se han llevado a cabo sobre muestras de polvo de Ti₄₅₂₂ y Ti_{4522XD} relativas a 40, 80, 120 y 160 minutos de molienda, respectivamente. Se decidió seleccionar dichos tiempos para el análisis porque se consideran representativos para la caracterización de la evolución del proceso de aleación mecánica.

3.1. CARACTERIZACIÓN DEL POLVO

3.1.1. DENSIDAD APARENTE

La medida de la densidad aparente puede proporcionar información acerca de la evolución de la aleación mecánica, así como de la compactación de los polvos. En nuestro caso se realizó el correspondiente ensayo para la aleación Ti₄₅Al₂Nb₂Mn + 0.8 % vol. TiB₂. (Ti_{4522XD}).

Se tomó polvo de Ti_{4522XD} tras 160 minutos de molienda y, una vez enrasado el recipiente cilíndrico, la masa resultante de polvo fue medida mediante una báscula digital de precisión. Se decidió calcular la densidad aparente transcurridos 160 minutos de molienda porque éste es el tiempo final del proceso. No se analizó este parámetro a lo largo de todo el proceso de aleación mecánica porque la contaminación asociada a la manipulación reiterada del polvo fuera de la vasija adulteraría el resto de resultados.

El proceso se realizó repetidas veces (cuatro medidas) con el objetivo de obtener una media aritmética de las medidas. Los resultados fueron los siguientes:

Magnitud\Medida	1	2	3	4	\bar{x}
Masa [g]	21.92	21.75	21.80	21.87	21,83
Densidad aparente [g/cm ³]					0.87

Tabla 3.1. Resultados del ensayo de medida de densidad aparente Ti_{4522XD}



SÍNTESIS DE LAS ALEACIONES Ti4522 Y Ti4522XD VÍA ALEACIÓN MECÁNICA



El valor de la densidad ha sido calculado dividiendo simplemente la masa entre los 25 cm³ del recipiente (normativa ASTM Standard B212 y ISO 3923).

El titanio tiene una densidad de 4.5 g/cm³ y el aluminio presenta un valor de 2.7 g/cm³, con lo que es lógico pensar que la aleación γ -TiAl ha de presentar un valor intermedio de densidad. Este aspecto no se ve en los resultados anteriores debido a que se ha calculado una densidad aparente de polvo, no la densidad de probetas ya compactadas o sinterizadas.

El análisis de la densidad se considera relevante porque la ligereza es uno de los argumentos básicos que han motivado el interés de la industria aeronáutica en el desarrollo de este tipo de aleaciones.

El valor de la densidad disminuye a medida que progresa el proceso de aleación mecánica, lo que queda de manifiesto en una evidencia: al recoger las muestras de 1.528 g. cada una, se observó que, a medida que aumentaba el número de moliendas, aquéllas sobrepasaban la capacidad del recipiente (**Figura 2.5.**); es decir, retirando la misma cantidad de masa como muestra, el volumen ocupado era mayor.

El análisis de la densidad aparente del polvo suele ir unido y relacionado con la velocidad de flujo del mismo. Mediante el empleo del aparato de Hall (**Figura 2.6.**) se comprobó que el polvo no fluía.



3.1.2. ANÁLISIS DE LA MORFOLOGÍA Y DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA

3.1.2.1. ANÁLISIS DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA POR DIFRACCIÓN LÁSER

El análisis de tamaño de partícula se realizó para las dos aleaciones de estudio (Ti4522 y Ti4522XD) y diferentes tiempos de molienda. Los resultados obtenidos se pueden analizar gráficamente.

Las curvas de la **Figura 3.1.** corresponden a una distribución de tamaño de partícula del polvo analizado. A partir de estas medidas se puede saber el porcentaje en volumen de partículas que se encuentran en un orden de magnitud de tamaño de partícula concreto. El eje horizontal (que muestra el tamaño de partícula en μm) se presenta en escala logarítmica. Concretamente, la **Figura 3.1.** muestra la distribución de tamaño de partícula para polvo de Ti4522 a diferentes tiempos de molienda mecánica.

Como se puede observar, las curvas tienden a desplazarse hacia la izquierda a medida que aumenta el tiempo de molienda, esto es, el tamaño de partícula disminuye progresivamente como consecuencia de los fenómenos de fractura implicados. La curva verde (80 minutos de molienda) parece contradecir este comportamiento pero, sin embargo, no se debe olvidar que coexisten diferentes fenómenos a lo largo del proceso de aleación mecánica: la soldadura explicaría este efecto. Este resultado indica la prevalencia de la soldadura a ese tiempo de molienda sobre la fractura, lo que hace que la curva quede desplazada hacia la derecha. Además, el comportamiento bimodal de esta curva a los 80 minutos de molienda difiere de las demás (con una distribución normal), lo que parece indicar que para dicho tiempo de molienda aún existen dos grupos de partículas diferenciados, uno de diámetro medio más grande y otro menor. Sin embargo, al aumentar el tiempo de molienda las curvas se desplazan hacia la izquierda volviendo a reflejar el predominio de la fractura.

Con el objetivo de comparar el comportamiento entre las dos aleaciones objeto de estudio en este proyecto y analizar también el efecto del boro como aleante, se obtuvo la misma serie de curvas para el caso de Ti4522XD (**Figura 3.2.**)

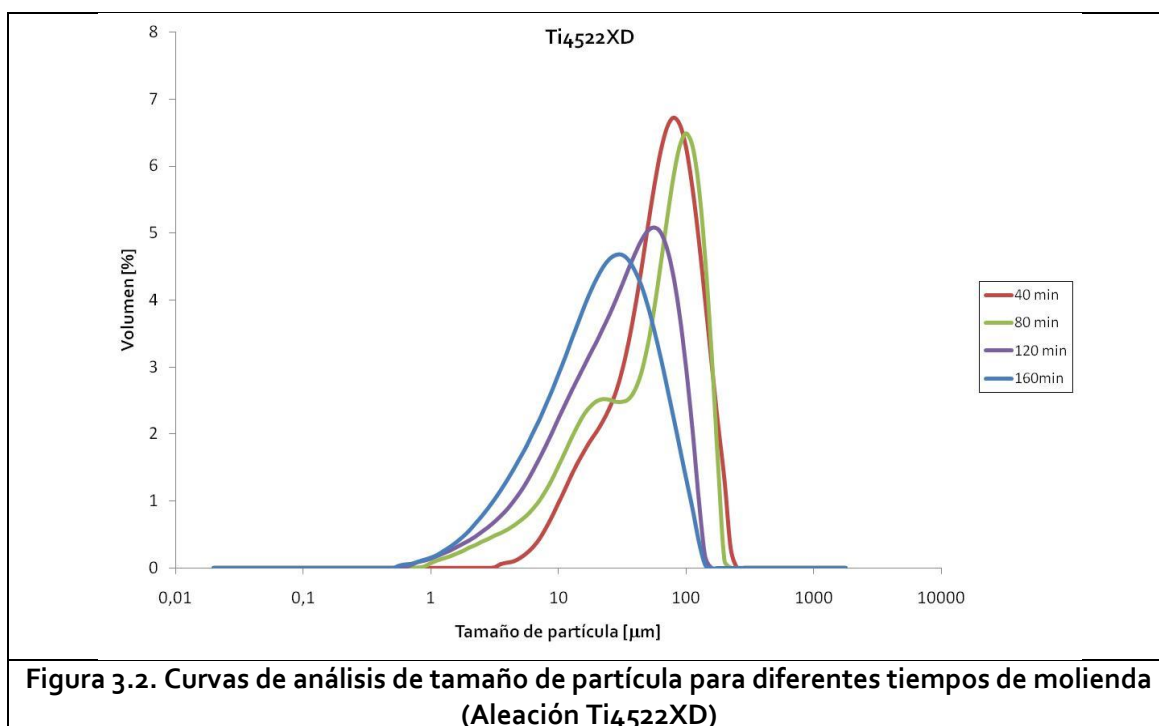
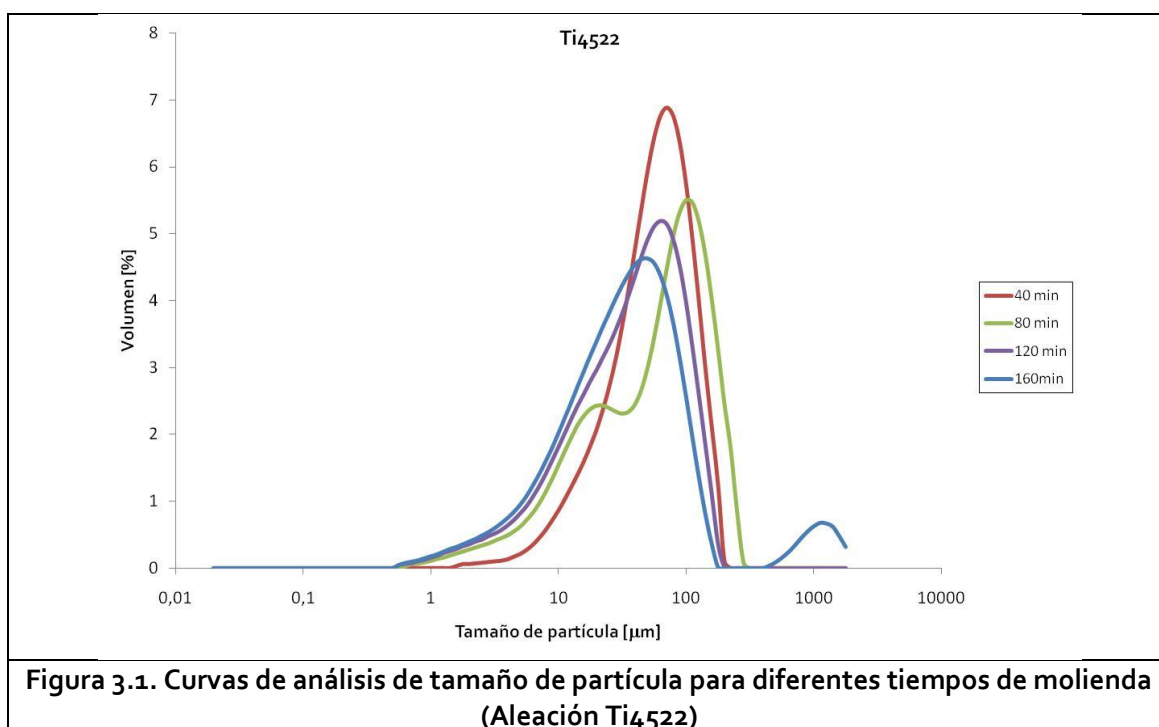
Como se puede observar en la **Figura 3.2.**, el comportamiento es similar. No obstante, la curva a los 80 minutos de molienda ya no se encuentra tan desplazada



SÍNTESIS DE LAS ALEACIONES Ti4522 Y Ti4522XD VÍA ALEACIÓN MECÁNICA



hacia la derecha (superando a la de 40 min.) como en el caso de Ti₄₅₂₂. Esto indica que para la aleación Ti₄₅₂₂XD parece evidente la disminución progresiva en el tamaño de partícula a medida que avanza el proceso de aleación mecánica.





SÍNTESIS DE LAS ALEACIONES Ti4522 Y Ti4522XD VÍA ALEACIÓN MECÁNICA



El comportamiento descrito se puede corroborar atendiendo al diámetro medio de partícula que, en términos de distribución, es el $d(0.5)$. Este valor representa el diámetro de partícula resultante en un 50% del volumen analizado de la muestra (mediante el equipo Mastersizer).

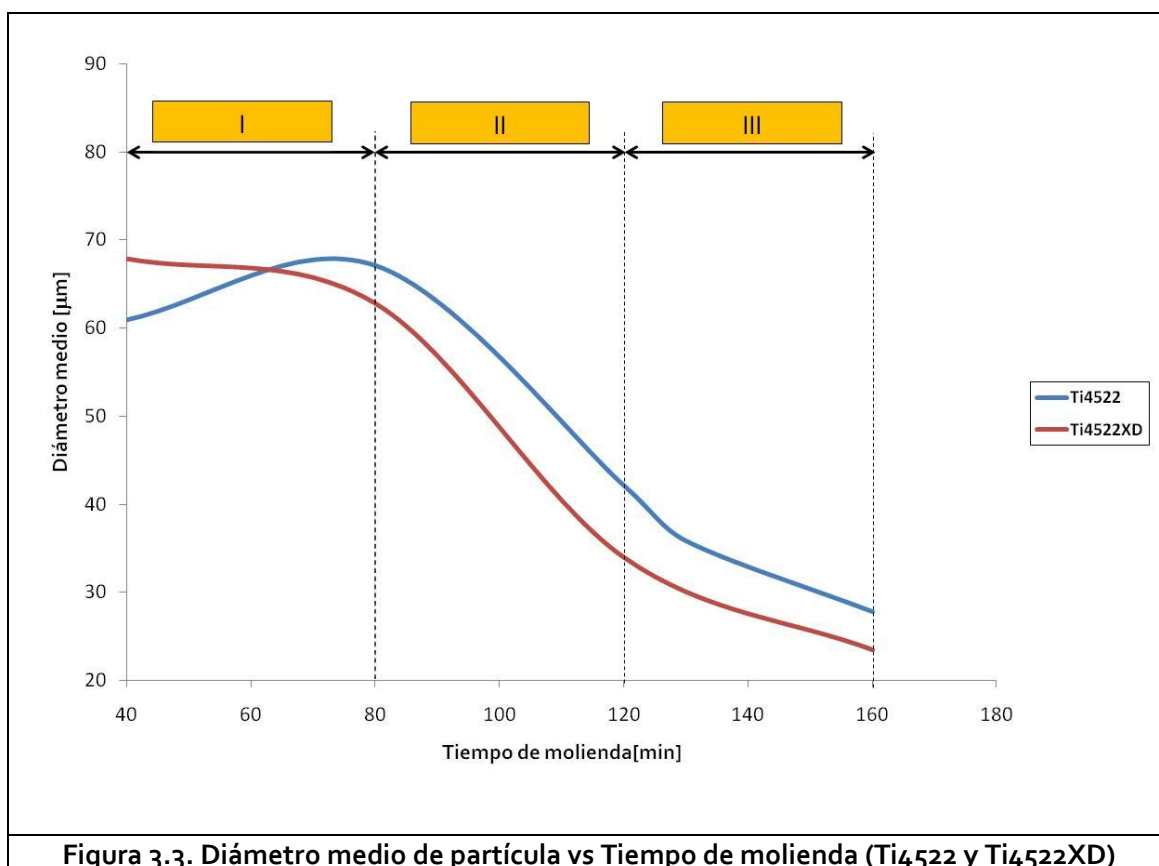


Figura 3.3. Diámetro medio de partícula vs Tiempo de molienda (Ti4522 y Ti4522XD)

La Figura 3.3. muestra la evolución del diámetro medio de partícula a medida que progresa el proceso de aleación mecánica para los dos materiales de estudio. En este gráfico se observa la tendencia descrita anteriormente, diferenciándose claramente 3 zonas:

- **ZONA I** (40 min-80 min de molienda): en esta zona se percibe la tendencia diferente entre las dos aleaciones de estudio. Mientras que el polvo de Ti4522XD disminuye lentamente su diámetro medio; en el caso de Ti4522 aumenta. Este hecho se podría explicar por el predominio de la soldadura a bajos tiempos de molienda en el caso de la aleación sin boro. En esta etapa los polvos de ambas composiciones presentan un comportamiento totalmente

dúctil. El resultado del análisis es consistente con la información revelada por la **Figura 3.1** y la **Figura 3.2**.

- **ZONA II** (80 min- 120 min de molienda): en esta zona el comportamiento de ambas aleaciones es similar. De hecho, la tasa de decrecimiento del tamaño de partícula es prácticamente la misma. Se trata de una fase con predominio de los fenómenos de fractura, donde el material es mucho más frágil y, por tanto, la etapa donde se consigue el mayor porcentaje de reducción de tamaño de partícula (entre los 80 y los 120 min de molienda el diámetro medio se reduce casi a la mitad para ambas aleaciones).
- **ZONA III** (120 min- 160 min de molienda): en esta última zona el diámetro medio de partícula continúa disminuyendo, pero de manera mucho más suave. El material no presenta, por tanto, la fragilidad de la etapa anterior, lo que se explica teniendo en cuenta que la mayor parte de las partículas de polvo ya han adquirido un tamaño mucho más pequeño en comparación con las zonas anteriores (I y II) y, en consecuencia, los fenómenos de fractura no son tan predominantes, tendiendo lentamente al equilibrio.

En cuanto a los valores numéricos en sí, se puede decir que para ambos casos el orden de magnitud (en μm) es similar, siendo ligeramente más pequeño el tamaño de partícula para el polvo de la aleación con adición de boro (Ti4522XD). Si se presta atención a las pendientes de las curvas se pueden determinar las velocidades de disminución de tamaño de partícula al pasar de una zona a otra. Así, para el caso de la aleación Ti4522, entre los 80 y los 120 minutos de molienda el tamaño decrece con una tasa de $0.62 \mu\text{m}/\text{min}$; disminuyendo dicha tasa a $0.35 \mu\text{m}/\text{min}$ en la zona III. En el caso de la aleación Ti4522XD los valores son de $0.76 \mu\text{m}/\text{min}$ y $0.26 \mu\text{m}/\text{min}$, respectivamente. Estos datos corroboran el comportamiento descrito anteriormente.

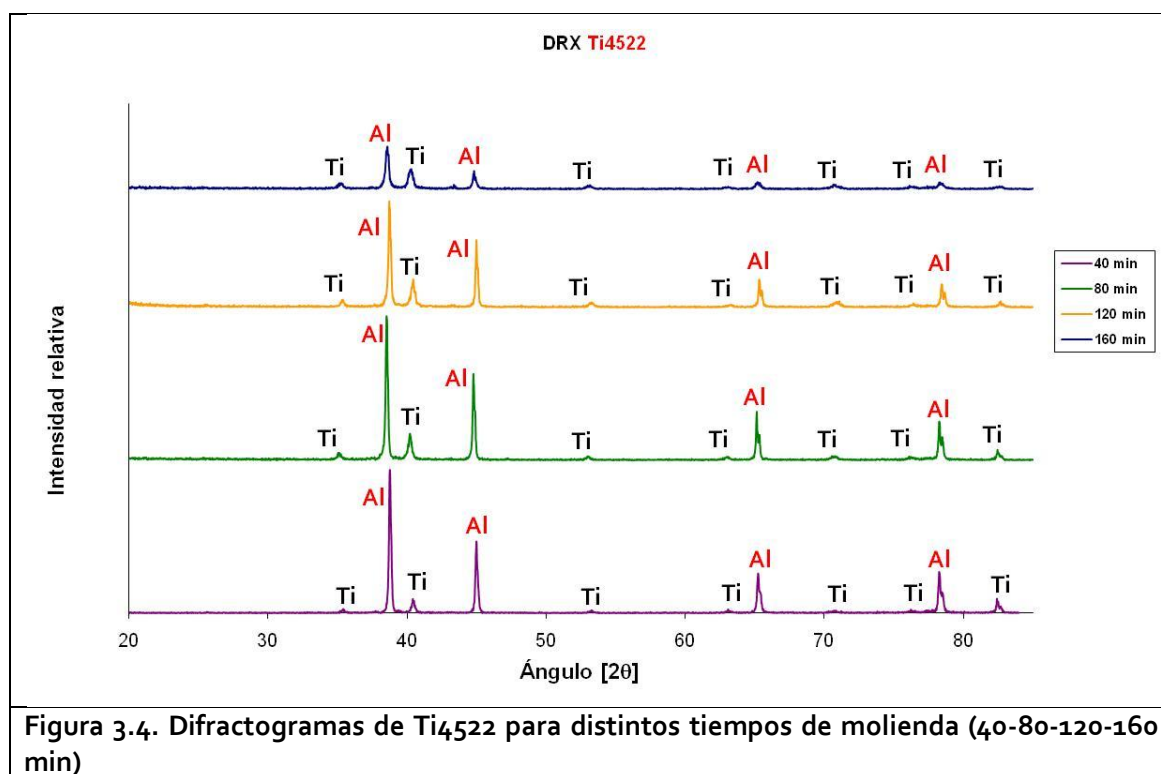


SÍNTESIS DE LAS ALEACIONES Ti4522 Y Ti4522XD VÍA ALEACIÓN MECÁNICA



3.1.2.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En la **Figura 3.4.**, en un gráfico conjunto, se puede observar el resultado obtenido en los difractogramas de la aleación Ti₄₅22, para diferentes tiempos de molienda. Como se puede observar, a medida que aumenta el tiempo de molienda todos los picos aumentan ligeramente en anchura y decrecen en intensidad. Este comportamiento es más evidente en el paso de 80 min a 120 min y aún más en el último paso de 120 a 160 min. El comportamiento descrito demuestra una tendencia a la amorfización del material a medida que los tiempos de aleación mecánica aumentan, con una consecuente deformación de la red cristalina.



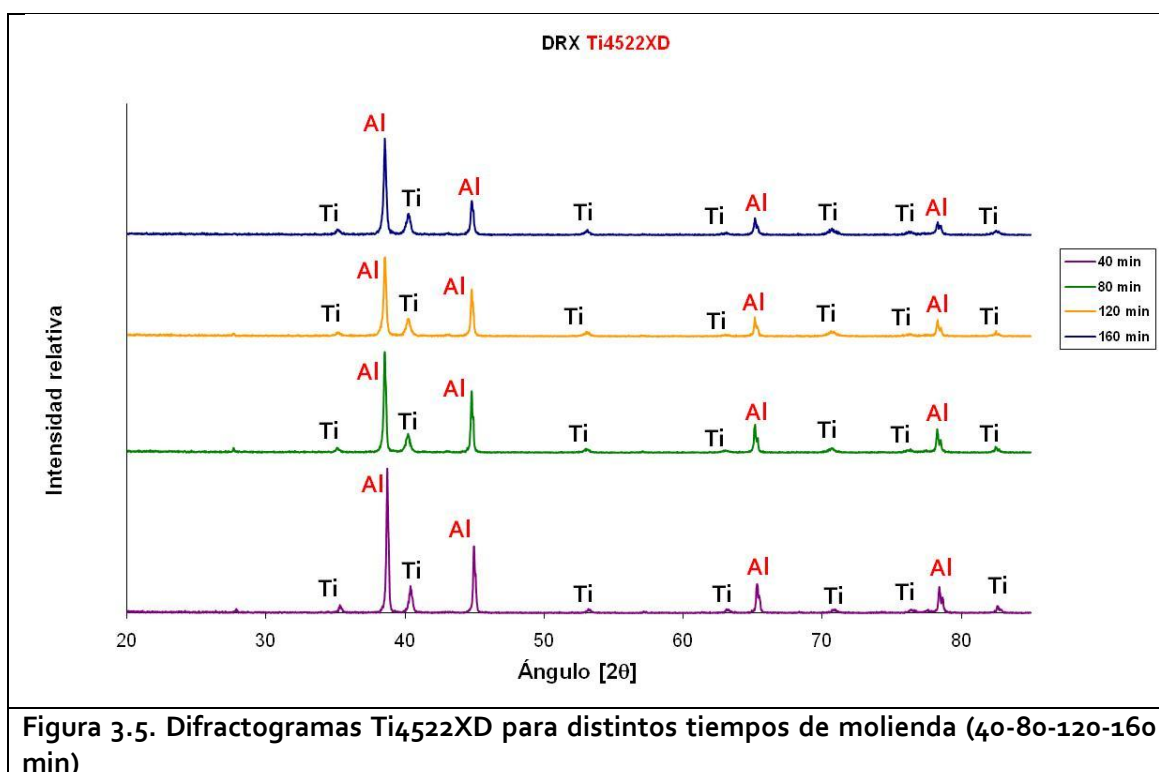
Como se puede observar, los picos identificados en los difractogramas se corresponden con titanio y aluminio elementales. Por tanto, no se revelan evidencias que constaten la presencia de nuevas fases como consecuencia de la molienda de alta energía.



SÍNTESIS DE LAS ALEACIONES Ti4522 Y Ti4522XD VÍA ALEACIÓN MECÁNICA



En el caso de la aleación Ti₄₅₂₂XD se realizó un análisis similar que ofreció como resultado el difractograma de la **Figura 3.5**. Para el caso de la aleación Ti₄₅₂₂XD, la disminución de intensidad a medida que avanza el tiempo de aleación mecánica es menos clara. De hecho, apenas existe diferencia al pasar de 80 min a 160 min de molienda, lo que parece indicar una menor deformación de la red cristalina.



Para el caso del Ti₄₅₂₂XD los picos se corresponden igualmente con los elementos también revelados para Ti₄₅₂₂. A pesar de la presencia de boro en la aleación Ti₄₅₂₂XD (añadido como TiB₂), no se identificó boro en los difractogramas de la **Figura 3.5**.



3.1.2.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La utilización del microscopio electrónico de barrido proporcionó una serie de micrografías del polvo estudiado. Esta caracterización microestructural ilustra la evolución de los polvos durante la aleación mecánica hacia la obtención de intermetálicos. A continuación se presenta la secuencia de imágenes obtenida para la aleación Ti₄₅₂₂ mediante la selección de unas micrografías representativas desde 40 a 160 min de molienda (Figura 3.6.). Éstas han sido obtenidas mediante el detector de electrones secundarios, ya que lo que se pretende es analizar exclusivamente la morfología del polvo estudiado.

Análogamente, se puede observar la misma serie de imágenes obtenida mediante el detector de electrones retrodispersados (Figura 3.7.), con el objetivo de evaluar la homogeneidad en la composición del polvo.

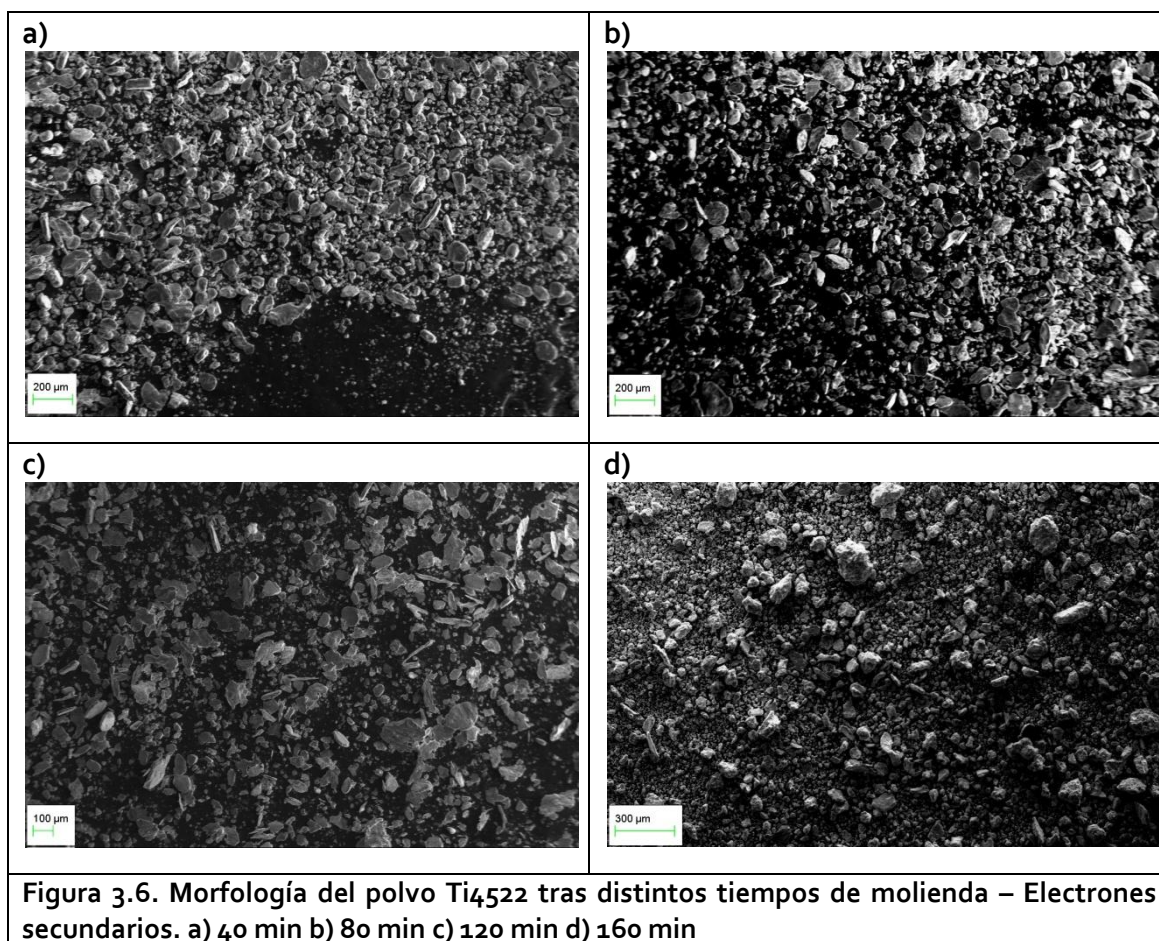
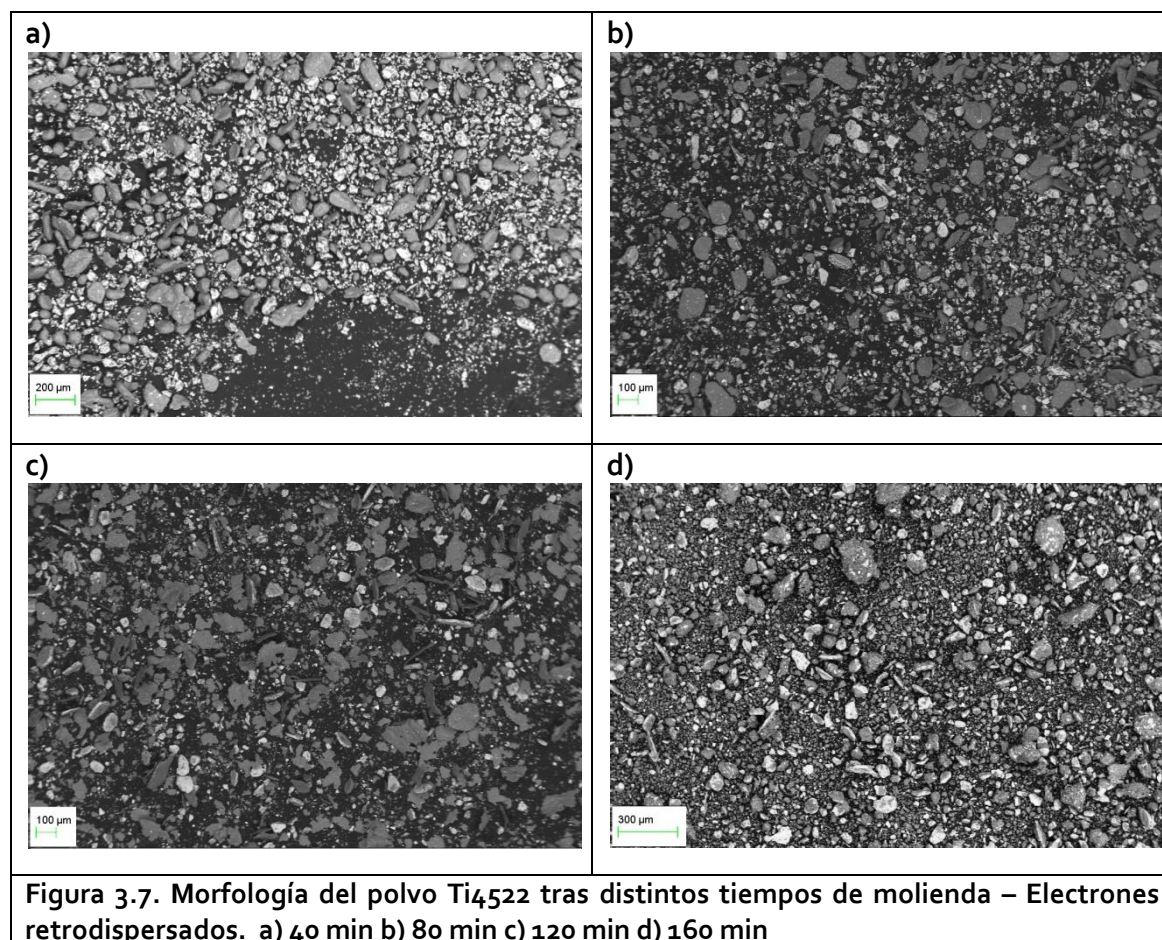


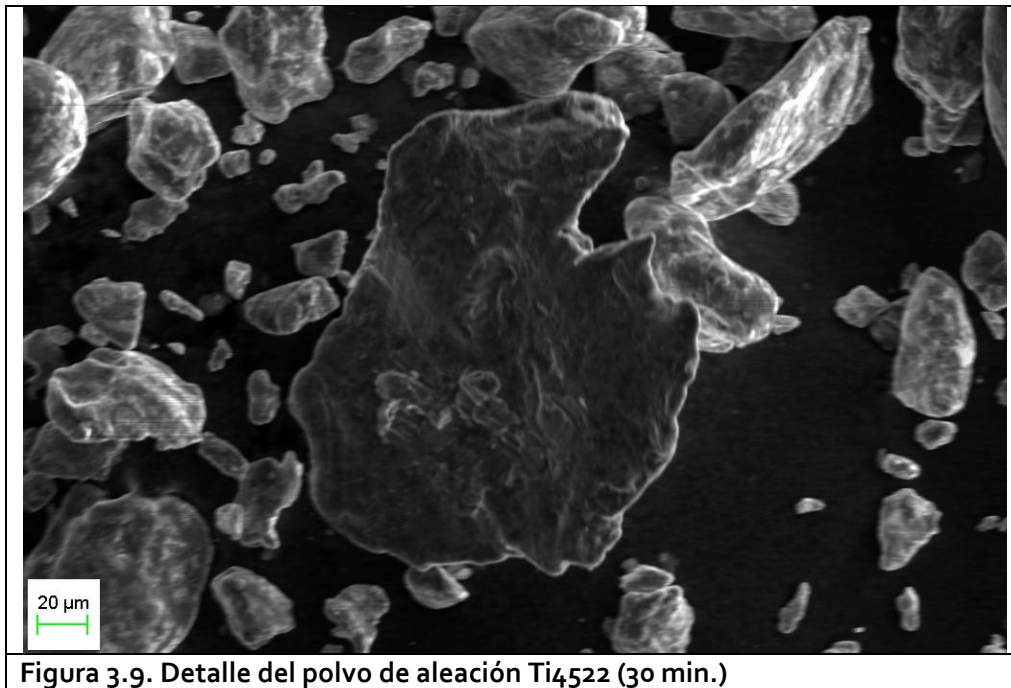
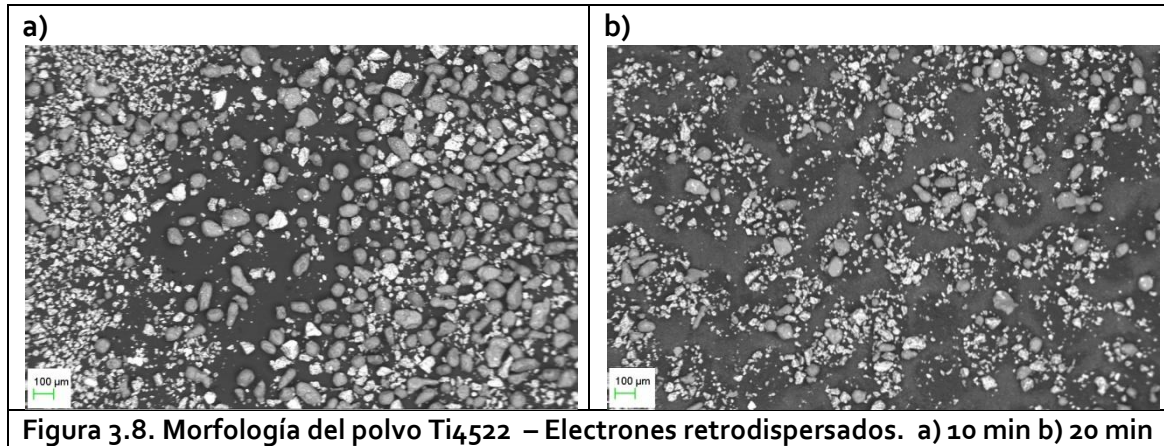
Figura 3.6. Morfología del polvo Ti₄₅₂₂ tras distintos tiempos de molienda – Electrones secundarios. a) 40 min b) 80 min c) 120 min d) 160 min



A la vista de las imágenes, se pueden deducir interesantes conclusiones acerca del proceso de aleación mecánica. A escasos tiempos de molienda (**Figura 3.8.**), el período transcurrido es tan corto que no se perciben cambios significativos, existiendo un escaso protagonismo de los principales mecanismos implicados en la aleación mecánica, dando como resultado un aglomerado de partículas de polvo claramente diferenciables entre aleación maestra y titanio (las partículas de polvo más pesadas presentan un contraste más brillante en las imágenes con electrones retrodispersados). En las primeras etapas de molienda, por tanto, es posible identificar las partículas libres. El comportamiento anteriormente descrito se extiende durante las primeras moliendas realizadas, de tal forma que no se aprecian cambios importantes durante las mismas. No obstante, a los 30 minutos de molienda ya se pueden comenzar a observar fenómenos de deformación como consecuencia de las colisiones en el proceso, lo que queda de manifiesto en la **Figura 3.9**, micrografía a altos aumentos tomada mediante el detector de electrones secundarios (la partícula de polvo presenta una forma más plana respecto a la materia prima inicial).



SÍNTESIS DE LAS ALEACIONES Ti4522 Y Ti4522XD VÍA ALEACIÓN MECÁNICA



Estos fenómenos de deformación en las partículas de polvo continúan acentuándose a medida que aumentamos el tiempo de molienda, mezclándose con las fragmentaciones sucesivas que hacen que se observen partículas cada vez más pequeñas. Este hecho viene a corroborar los resultados obtenidos mediante el análisis de tamaño de partícula, que indicaba una clara disminución en el diámetro medio entre los 80 y los 120 minutos de molienda. (Figura 3.3.)

Uno de los procesos involucrados en la aleación mecánica es la soldadura, que debería hacerse patente a medida que las partículas vayan adhiriéndose. Este



SÍNTESIS DE LAS ALEACIONES Ti4522 Y Ti4522XD VÍA ALEACIÓN MECÁNICA



fenómeno predomina más en los estadíos iniciales del proceso de aleación mecánica tal y como se puede contemplar por ejemplo a los 60 minutos de molienda, mediante un detalle tomado a mayor aumento. (Figura 3.10.)

Las pequeñas partículas con un contraste más brillante son partículas de aleación maestra adheridas a la superficie de una partícula de titanio (concretamente el brillo más intenso se debe a partículas de Nb, según se comprobó mediante análisis semicuantitativo). Este fenómeno se vuelve a manifestar a mayores tiempos de molienda en partículas mucho más planas (Figura 3.11.)

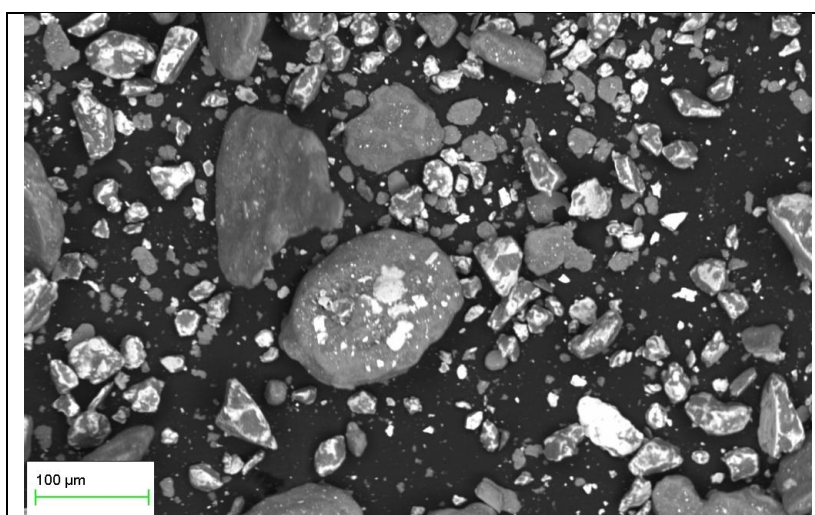


Figura 3.10. Detalle del polvo de aleación Ti4522 (60 min.)

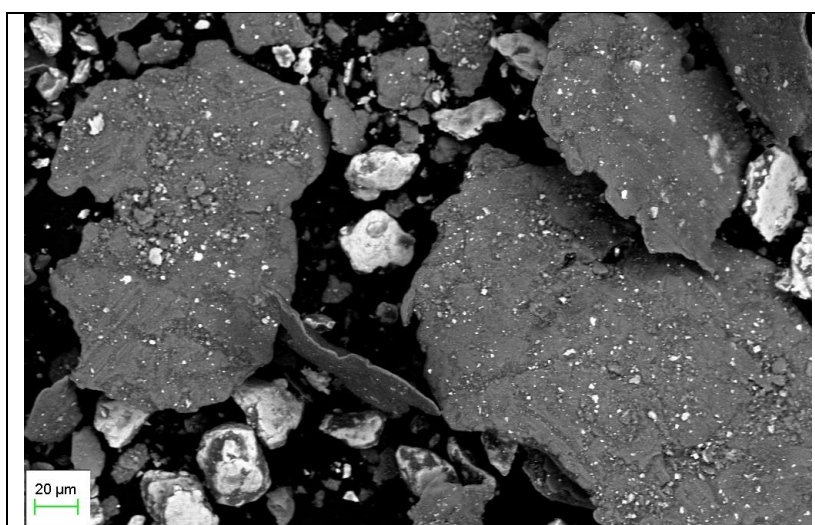


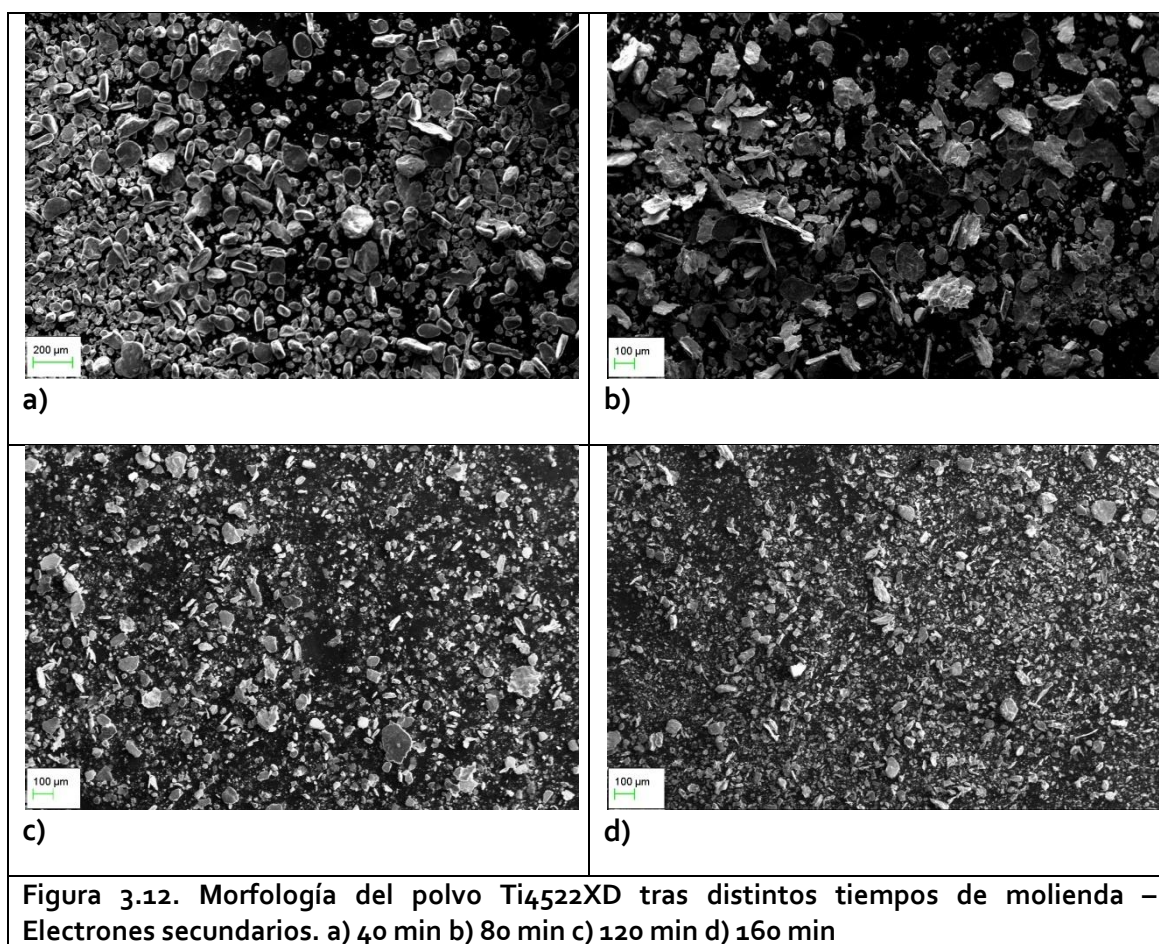
Figura 3.11. Detalle del polvo de aleación Ti4522 (110 min.)



SÍNTESIS DE LAS ALEACIONES Ti4522 Y Ti4522XD VÍA ALEACIÓN MECÁNICA



Si se atiende a los resultados relativos a la aleación Ti4522XD, se tomaron imágenes similares mediante electrones secundarios y electrones retrodispersados (Figura 3.12 y Figura 3.13). En el caso de Ti4522XD el proceso es muy similar al comentado para Ti4522, encontrando las primeras partículas con una deformación significativa respecto al estado inicial a los 60 minutos de molienda (Figura 3.14.), donde ya se pueden apreciar pequeños fenómenos de soldadura relativos a la adhesión de partículas titanio y aleación maestra.



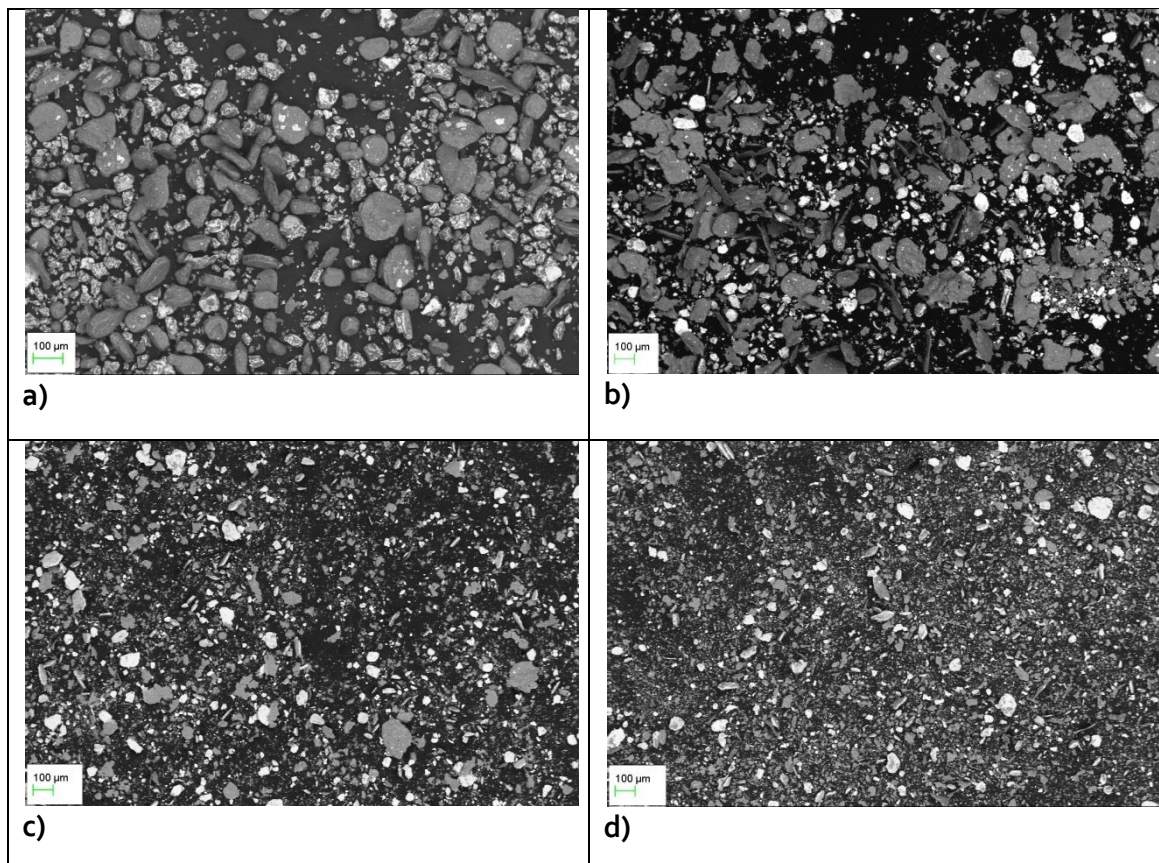
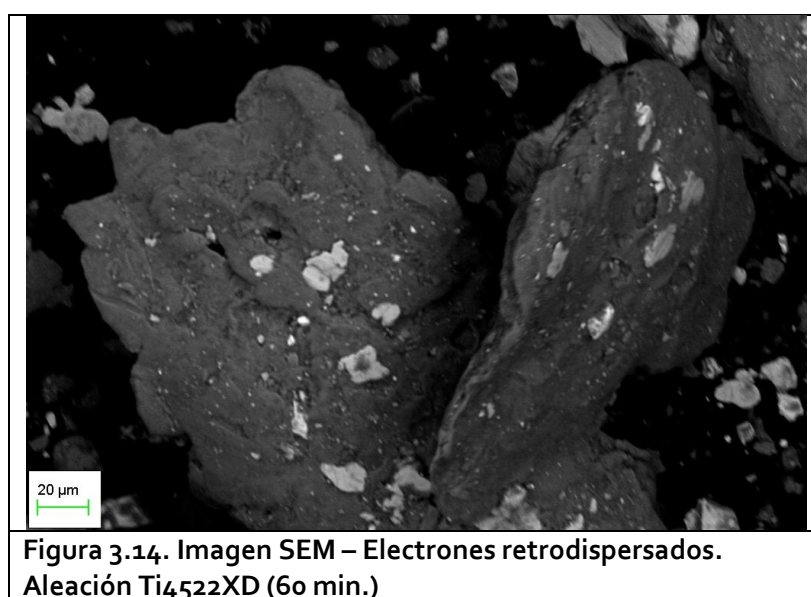


Figura 3.13. Morfología del polvo Ti₄₅₂₂XD tras distintos tiempos de molienda – Electrones retrodispersados. a) 40 min b) 80 min c) 120 min d) 160 min



3.1.3. ANÁLISIS DE TRANSICIONES DE FASES MEDIANTE DSC

En el presente apartado se analizarán los resultados de los ensayos de calorimetría diferencial de barrido realizados sobre las muestras de polvo de Ti₄₅₂₂ y Ti₄₅₂₂XD. De esta forma, se puede estudiar la respuesta que presentan los distintos polvos aleados mecánicamente frente a la temperatura para diferentes tiempos de molienda.

Tras la aleación mecánica, desarrollada con el objetivo de lograr la síntesis del intermetálico, se podrá esperar la presencia de las fases γ – TiAl y α_2 – Ti₃Al, características del aluminuro de titanio. Por otro lado, los resultados de DRX han mostrado la presencia en exclusiva de titanio y aluminio elementales, lo que revela que el intermetálico no se ha formado. (Figura 3.4. y Figura 3.5.) Ahora bien, como consecuencia de las altas energías del proceso, dichas fases pueden estar amorfizadas, por lo que la activación térmica que aporta el DSC resultará de ayuda para la definición de las fases de forma estable, con sus estructuras cristalinas correspondientes.

En la Figura 3.15. se observan los resultados del ensayo de calorimetría realizado sobre el polvo de la aleación Ti₄₅₂₂ correspondiente al ciclo 1 (Figura 2.16.). Las curvas visualizadas son para diferentes tiempos de molienda (desde 40 hasta 160 min) y referentes al ciclo completo del programa (calentamiento y enfriamiento).

En la Figura 3.16. se observan los resultados del ensayo de calorimetría realizado sobre el polvo de la aleación Ti₄₅₂₂XD correspondiente al ciclo 1 (Figura 2.16.). Las curvas visualizadas son para diferentes tiempos de molienda (desde 40 hasta 160 min) y referentes al ciclo completo del programa (calentamiento y enfriamiento).

En las curvas de la Figura 3.15. y Figura 3.16. se pueden apreciar picos endotérmicos alrededor de los 670 °C, temperatura ligeramente superior a la temperatura teórica de fusión del aluminio (660 °C). En el caso del ciclo de enfriamiento estos picos son exotérmicos y se encuentran próximos a 650 °C (ligeramente inferior a la temperatura teórica de fusión del aluminio). Esto parece indicar la fusión del aluminio como consecuencia del incremento de temperatura. No existen evidencias de formación de fases γ – TiAl o α_2 – Ti₃Al y no se realizaron análisis mediante difracción de rayos X posteriores al tratamiento térmico por calorimetría diferencial. Autores consultados en la literatura [18] señalan que se favorece la



SÍNTESIS DE LAS ALEACIONES Ti4522 Y Ti4522XD VÍA ALEACIÓN MECÁNICA



formación de los intermetálicos γ – TiAl y α_2 – Ti₃Al a medida que se aumenta la velocidad de calentamiento en el ciclo desde los 5 °C/min hasta los 300 °C/min (frente a los 10 °C/min empleados en la realización de este proyecto).

La literatura confirma que las reacciones de formación de γ – TiAl y α_2 – Ti₃Al son ambas exotérmicas y diversos ensayos de análisis térmico diferencian los picos exotérmicos en torno a los 780 °C. [19]

En la **Figura 3.15.** y **Figura 3.16.** los picos se hacen cada vez más pequeños a medida que avanza el proceso de aleación mecánica. La molienda de alta energía causa una gran deformación en las partículas de polvo, provocando una amorfización en la estructura cristalina, así como un contacto estrecho creciente entre átomos de titanio y aluminio, lo que queda de manifiesto en la menor intensidad de los picos desde los 40 hasta los 160 minutos finales de molienda. Además, los picos endotérmicos se encuentran ligeramente desplazados hacia menores temperaturas (desde 670 °C hasta 665 °C) a medida que avanza el proceso de molienda.

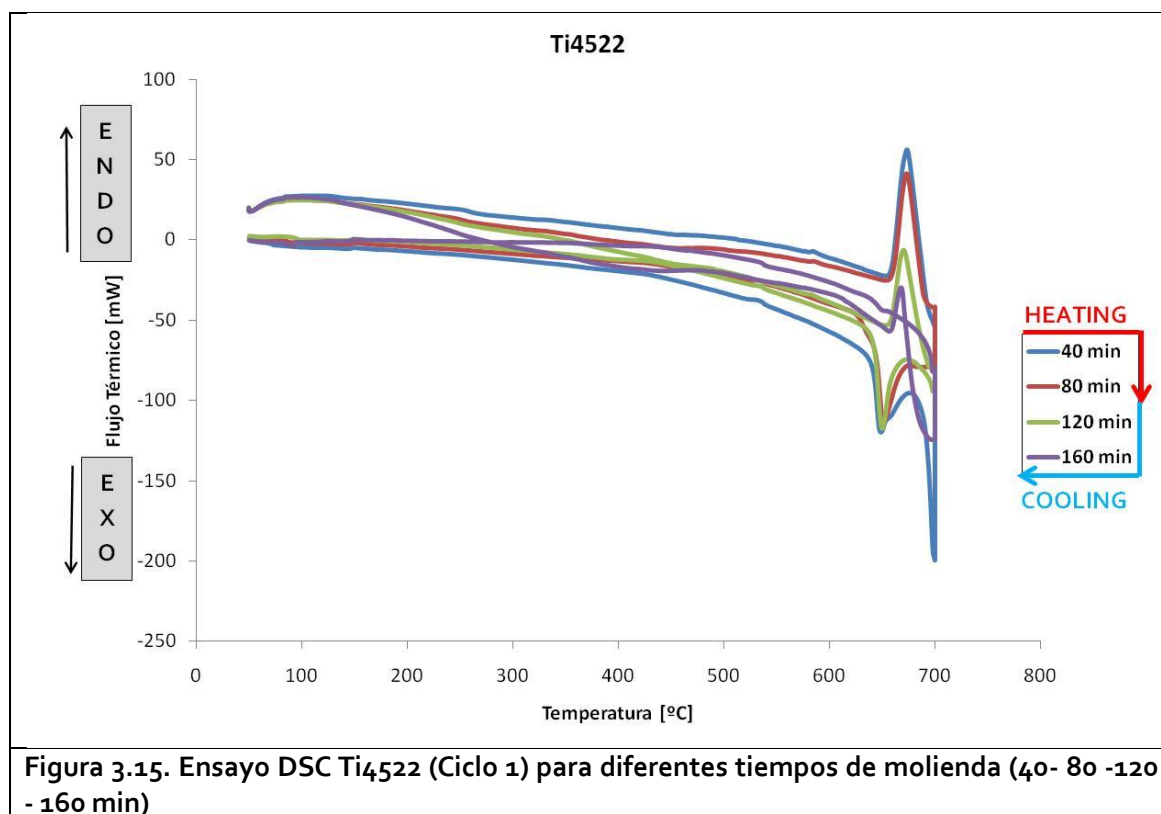
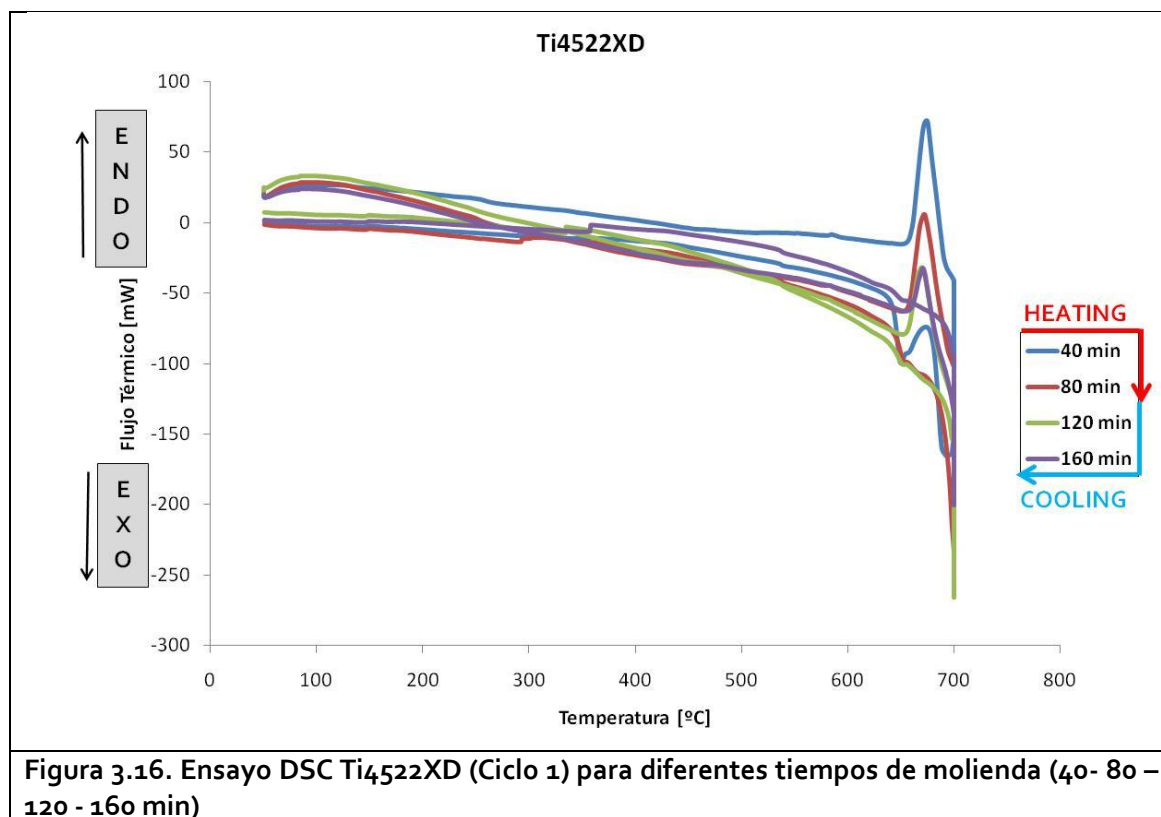


Figura 3.15. Ensayo DSC Ti4522 (Ciclo 1) para diferentes tiempos de molienda (40- 80 -120 - 160 min)



SÍNTESIS DE LAS ALEACIONES Ti4522 Y Ti4522XD VÍA ALEACIÓN MECÁNICA



Se puede observar un comportamiento diferente para ambas aleaciones tras 160 minutos de molienda. El detalle de dichas curvas aisladas se visualiza en la **Figura 3.17**. Para este tiempo de molienda sólo se observa el pico endotérmico durante el ciclo de calentamiento, mientras que desaparece el pico exotérmico del enfriamiento visto para los tiempos de molienda de 40, 80 y 120 minutos.



SÍNTESIS DE LAS ALEACIONES Ti4522 Y Ti4522XD VÍA ALEACIÓN MECÁNICA

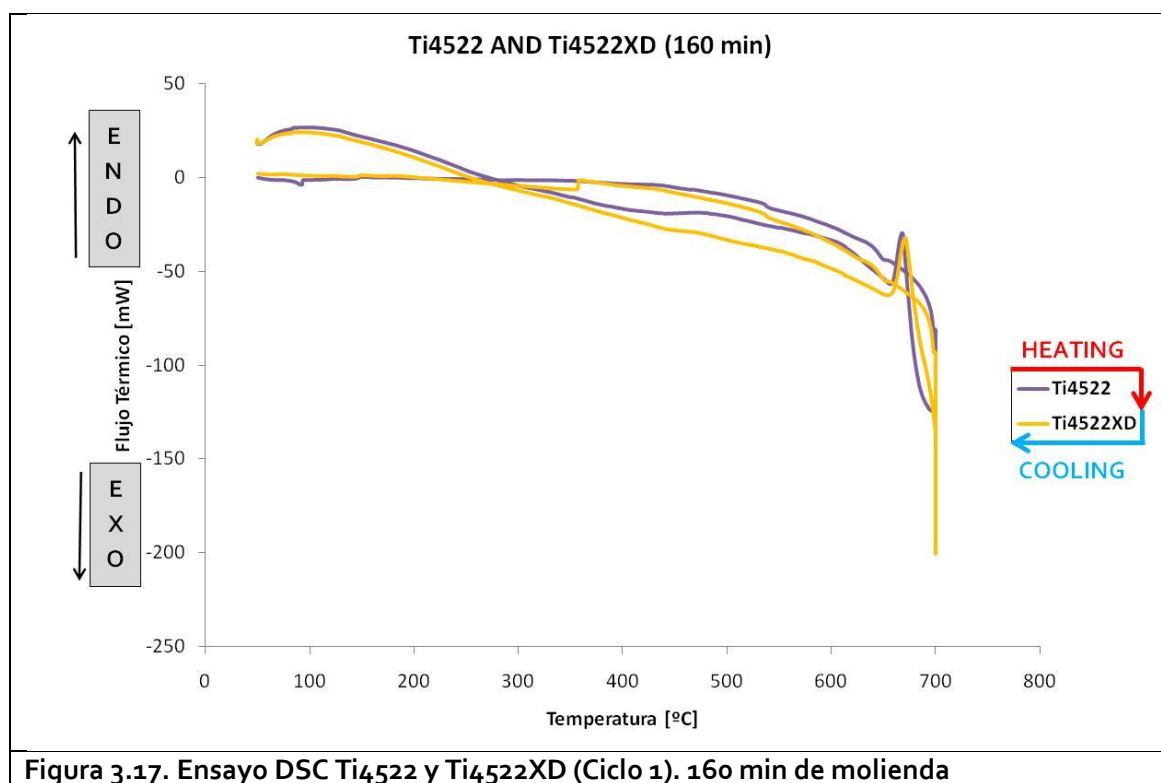


Figura 3.17. Ensayo DSC Ti4522 y Ti4522XD (Ciclo 1). 160 min de molienda

La respuesta al tratamiento térmico del ciclo 2 (Figura 2.17.) para el caso de Ti4522 se puede observar en la Figura 3.18., que también se estudió en el caso de Ti4522XD (Figura 3.19.)

Como se comentó en el proceso experimental, la razón de seleccionar el Ciclo 2 DSC se basó en la búsqueda de la mejor activación térmica posible con el objetivo de lograr la interdifusión del aluminio y del titanio y con ello favorecer la aparición del intermetálico. Si se observan las curvas de la Figura 3.18 y Figura 3.19, no existen evidencias de que se amplifique la activación térmica con el nuevo ciclo respecto a los resultados obtenidos para el Ciclo 1 DSC



SÍNTESIS DE LAS ALEACIONES Ti4522 Y Ti4522XD VÍA ALEACIÓN MECÁNICA

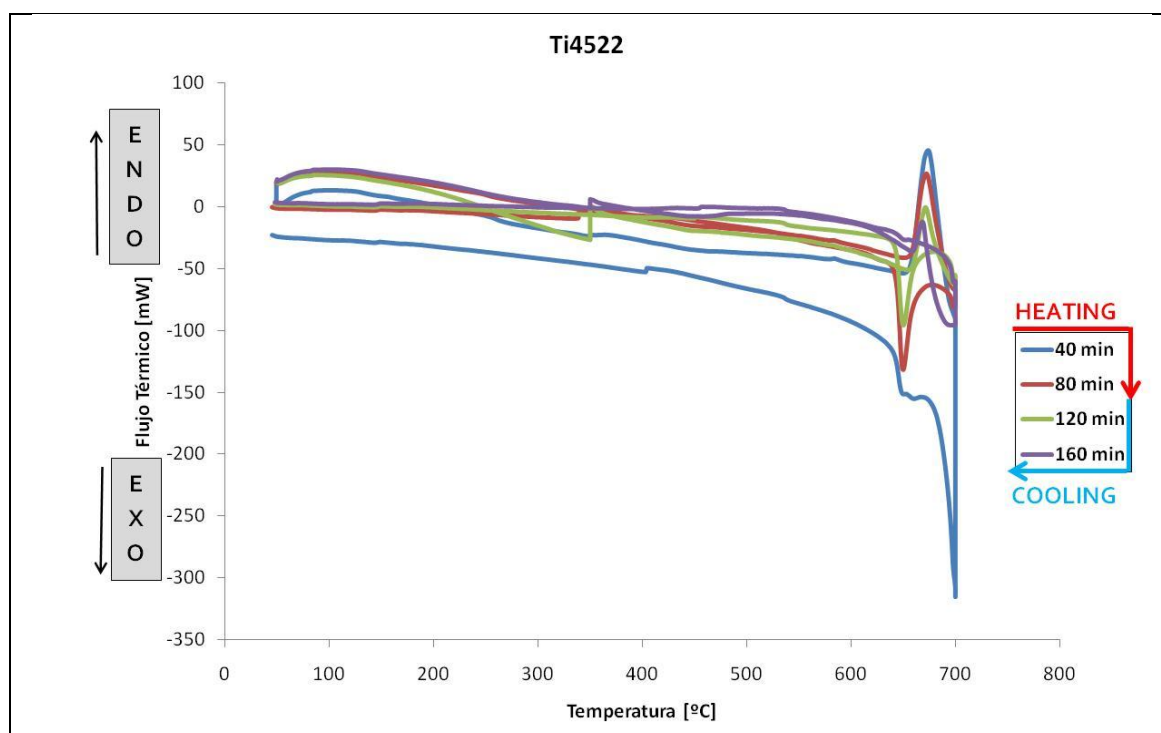


Figura 3.18. Ensayo DSC Ti4522(Ciclo 2) para diferentes tiempos de molienda (40– 80 -120 - 160 min)

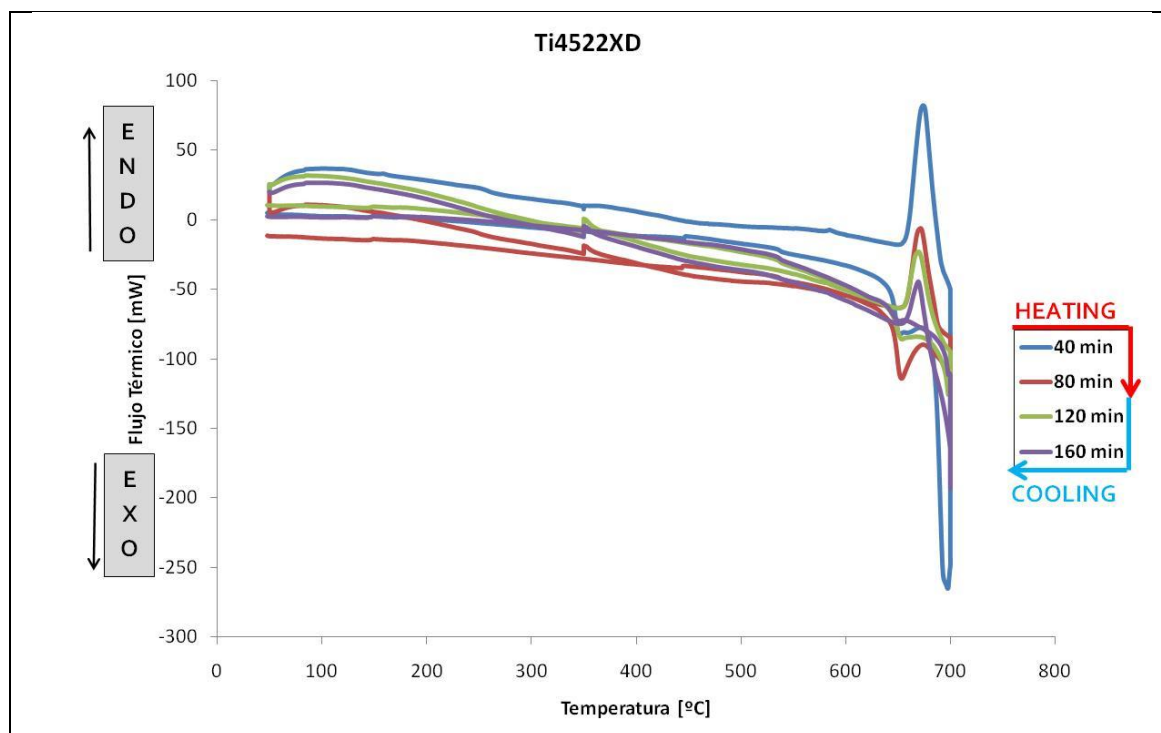


Figura 3.19. Ensayo DSC Ti4522XD (Ciclo 2) para diferentes tiempos de molienda (40– 80 - 120 - 160 min)

4. CONCLUSIONES

En este apartado se exponen las conclusiones más interesantes extraídas tras la realización del proyecto en base a los resultados de los ensayos para los materiales objeto de estudio (Ti₄₅₂₂ y Ti₄₅₂₂XD).

En primer término, a través del proceso de aleación mecánica seguido de tratamiento térmico, aplicado a través de calorimetría diferencial de barrido, no se han encontrado evidencias que confirmen la formación de las fases γ – TiAl y α_2 – Ti₃Al.

También se puede constatar que:

- La densidad aparente del material decrece a medida que avanza el proceso de aleación mecánica. Los resultados obtenidos mediante ensayos normalizados con el aparato de Hall sobre la aleación Ti₄₅₂₂XD muestran este hecho, así como la baja fluidez del polvo resultante tras 160 minutos de molienda.
- El análisis del tamaño de partícula mediante difracción láser reveló para ambos materiales (Ti₄₅₂₂ y Ti₄₅₂₂XD) una disminución del diámetro medio de partícula a medida que avanza el proceso de aleación mecánica. Además, se observa un intenso predominio de los fenómenos de fractura implicados en el proceso de aleación mecánica entre los tiempos de molienda de 80 y 120 minutos.
- El análisis de la morfología de partícula mediante microscopía electrónica de barrido mostró una clara heterogeneidad en el polvo de ambas composiciones, diferenciándose las partículas elementales constituyentes de la mezcla (sobre todo a escasos tiempos de molienda).
- La aleación mecánica como técnica de procesamiento de la materia prima inicial produce una amorfización de los polvos de partida que se incrementa con el tiempo de aleación mecánica. Dicha amorfización y deformación de la red cristalina quedan de manifiesto tras el análisis mediante difracción de rayos X sobre las muestras de polvo representativas seleccionadas (desde 40 minutos

hasta 160 minutos de molienda). Este comportamiento se observa de forma similar en los dos casos de estudio (Ti₄₅₂₂ y Ti_{4522XD}).

- El análisis del polvo mediante DSC muestra la fusión del aluminio a una temperatura próxima a la teórica (660 °C). Tanto para el Ti₄₅₂₂ como para el Ti_{4522XD}, en los dos ciclos térmicos ensayados no se propició la interdifusión necesaria entre los átomos que favoreciese la formación del compuesto intermetálico.



5. LÍNEAS FUTURAS

Una vez analizados todos los resultados obtenidos es interesante describir las líneas de investigación futuras dignas de ser tenidas en cuenta con el objetivo de conseguir la información más relevante posible relativa a la síntesis de este tipo de aleaciones vía aleación mecánica:

- En primer lugar, y en base a los resultados obtenidos y a la literatura revisada, es imprescindible aumentar los tiempos de molienda. Se considera un factor determinante que el proceso de aleación mecánica se lleve a cabo durante un elevado número de horas con el objetivo de favorecer la formación de intermetálicos, así como la posibilidad de estudiar diversas propiedades (densidad aparente, morfología y tamaño de partícula, etc.) una vez que todos los fenómenos implicados en el proceso tengan mayor relevancia. Esta línea de investigación implica una mayor precaución en el procesado para evitar la contaminación del polvo y la posible combustión espontánea del mismo al entrar en contacto con el oxígeno exterior, como consecuencia del aumento de la temperatura del polvo durante el proceso.
- En cuanto al tratamiento térmico posterior una vez aleado mecánicamente el polvo de partida, se considera interesante estudiar el comportamiento del material si se trata a temperaturas elevadas (por encima de los 1000°C) en el ciclo de calentamiento, manteniendo dicha temperatura constante durante más tiempo (en el presente proyecto la máxima temperatura alcanzada en el ciclo fueron 700°C, constante en el ciclo durante cinco minutos antes de comenzar el ciclo de enfriamiento). La velocidad de calentamiento podría ser elevada (llegando a valores del orden de 300°C/min si el equipo utilizado lo permitiese). Diversos estudios [18] [19] muestran cómo estos factores resultan determinantes en la posibilidad de favorecer la futura formación de compuestos intermetálicos.
- Se considera de especial relevancia realizar ensayos de difracción de rayos X sobre el polvo una vez que éste ha sido tratado térmicamente, con el objetivo de contrastar la aparición/desaparición de fases.

REFERENCIAS

- [1] BEST-Materials *To Space and beyond*. IMDEA-UC₃M
- [2] <http://es.wikipedia.org/wiki/Titanio> Acceso en Febrero de 2011.
- [3] <http://es.wikipedia.org/wiki/Aluminio> Acceso en Febrero de 2011.
- [4] CRISTOPH LEYENS AND MANFRED PETERS, *Titanium and titanium alloys. Fundamentals and applications* (2003) p. 89.
- [5] TOSHIMITSU TETSUI, *Effects of high niobium addition on the mechanical properties and high-temperature deformability of gamma TiAl alloy* (2001) p. 1.
- [6] J.S. BENJAMÍN, *MO Dev. Powder Metall.* 21 (1988) pp. 397-414.
- [7] J.S. BENJAMÍN, *Metal Powder Rep.* 44 (1990) pp. 122-127.
- [8] J.S. BENJAMÍN y T.E. VIOLIN, *Metall. Trans.* 5 (1974)
- [9] ELISA M^a RUIZ NAVAS, CÉSAR EDIL DA COSTA, FRANCISCO VELASCO LÓPEZ, JOSE MANUEL TORRALBA CASTELLÓ, *Aleación mecánica: Método de obtención de polvos y materiales compuestos* (2000) p. 1.
- [10] NURIA CANDELA, *Procesos Industriales I (Pulvimetalurgia)* p. 17.
- [11] FOGAGNOLO, J. B. *Estudo do Processo de Fabricação de Materiais Compósitos de Matriz de Aluminio por Matellurgia de Pó, via Moagem de Alta Energia e Extrusão. Tesis Doctoral*, Sentiembre, 2000.
- [12] MALVERN, IESMAT, *Principios básicos. Fundamentos sobre el tamaño de una partícula*.
- [13] http://es.wikipedia.org/wiki/Cristalograf%C3%ADa_de_rayos_X Acceso en Febrero de 2011.
- [14] SERGUEY ALEXANDROVICH MAXIMOV GAJARDO, *Análisis calorimétrico y de difracción de rayos X de aleaciones base cobre, obtenidas por aleado mecánico* (2008) pp. 10-11.

	<p style="text-align: center;">SÍNTESIS DE LAS ALEACIONES Ti4522 Y Ti4522XD VÍA ALEACIÓN MECÁNICA</p>	
---	--	---

[15] http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope Acceso en Febrero de 2011.

[16] <http://www.uned.es/cristamine/mineral/metodos/sem.htm> Acceso en Marzo de 2011.

[17] http://en.wikipedia.org/wiki/Differential_scanning_calorimetry Acceso en Febrero de 2011.

[18] T.W. LEE AND C.H. LEE, *J. Mater. Sci. Lett.* 17 (1998) p. 1367

[19] L.H. CHIU, D.C. NAGLE, L.A. BONNEY, *Thermal Analysis of Self-Propagating High-Temperature Reactions in Titanium, Boron and Aluminum Powder Compacts*. Metallurgical and Materials Transactions A. Volume 30A, pp. 781-788 (March 1999)



SÍNTESIS DE LAS ALEACIONES Ti4522 Y Ti4522XD VÍA ALEACIÓN MECÁNICA



BIBLIOGRAFÍA

Y. NOSÉ, N. TERASHITA, T. IKEDA, H. NAKAJIMA, *Impurity diffusion in γ -TiAl single crystals* (2005).

H. P. QU, H. M. WANG, *Microstructure and mechanical properties of laser melting deposited γ -TiAl intermetallic alloys* (2006).

D. Y. SEO, L. ZHAO, J. BEDDOES, *Microstructural evolution during heat treatments in Ti-45 and 47Al-2Nb-2Mn + 0.8vol.%TiB₂ XD alloys* (2002).

JOHN H. MOLL, BRIAN J. MCTIERNAN, *PM TiAl Alloys: the sky's the limit* (2000).

R. A. MIRSHAMS, Z. X. LI, H. P. MOHAMADIAN, *High-temperature tensile properties and fracture characteristics in monolithic gamma TiAl alloy and TiB₂ particle-reinforced TiAl alloy* (1997).

J. LOU, C. MERCER, W. O. SOBOYEJO, *An investigation of the effects of the temperature on fatigue crack growth in a cast lamellar Ti-45Al-2Mn-2Nb + 0.8 vol.% TiB₂ alloy* (2001).

DIEGO RUIZ AMADOR, *Caracterización y optimización del proceso de aleación mecánica aplicado al sistema Fe-NiCu*. P. 3.



Y. H. WANG, J. P. LIN, Y. H. HE, Y. L. WANG, G. L. CHEN, *Microstructural characteristics of Ti-45Al-8.5Nb/TiB₂ composites by powder metallurgy* (2007).

M. C. CHATURVEDI, N. L. RICHARDS, Q. XU, *Electron beam welding of a Ti-45Al-2Nb-2Mn + 0.8 vol.% TiB₂ XD alloy* (1997).

WESTBROOK, J.H. AND FLEISHER, R.L., *Intermetallic compounds: principles and practice*. Ed. England – John Willey & Sons Ltd. (1994)

BENN, R.C., MIRCHANDANI, P.K. AND WATWE, A.S., *Intermetallic systems produced by mechanical alloying*. Modern developments in powder metallurgy, vol 21. (1988)



BENJAMIN, J.S., *The mechanical alloying process*. Modern developments in powder metallurgy, vol 21. (1988)

	<p align="center">SÍNTESIS DE LAS ALEACIONES Ti4522 Y Ti4522XD VÍA ALEACIÓN MECÁNICA</p>	
---	---	---

SURYANARAYANA C., KORTH G.E., FROES F.H. , *Compaction and characterization of mechanically alloyed nanocrystalline titanium aluminides*. Metallurgical and materials transaction A, vol. 28A, pp.293302 (1997)

HENRIQUES V.A.R., CAIRO C.A.A., ALMEIDA D.S., GRACA, M.L.A. , *Sintering of a gamma TiAl Alloy*. Materials Science Forum Vols. 530-531, pp. 10-15 (2006)

E.K.Y. FU, R.D. RAWLING, H.B. McSHANE, *Reaction synthesis of titanium aluminides*. Department of Materials, Imperial College of Science, Technology and Medicine, London (2001).

	<p>SÍNTESIS DE LAS ALEACIONES Ti4522 Y Ti4522XD VÍA ALEACIÓN MECÁNICA</p>	
---	--	---